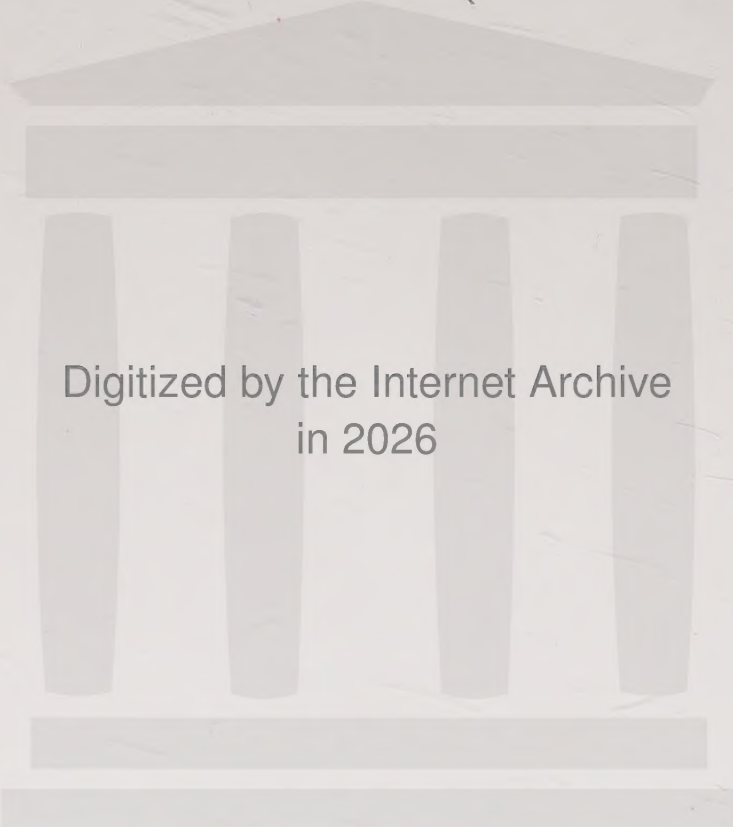


**Adsorption und Koadsorption in den Systemen Nickel/Wasserstoff,
Deuterium, Kohlenmonoxid - Massenspektren, Desorptionsspektren,
Oberflächenpotentiale**

von
Helmut Papp
aus
Nürnberg
1972

1972 # 458



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548612_0026

**Adsorption und Koadsorption in den Systemen Nickel/Wasserstoff,
Deuterium, Kohlenmonoxid - Massenspektren, Desorptionsspektren,
Oberflächenpotentiale**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Helmut Papp
aus
Nürnberg
1972

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1972

Dekan:

Prof. Dr. K. Jacobs

Referent:

Prof. Dr. G. Wedler

Korreferent:

Prof. Dr. H. Göhr

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1969 bis Mai 1972 im Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine wertvollen Ratschläge bei der Durchführung der Messungen und der Deutung der Ergebnisse.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Literaturverzeichnis	6
1. Einleitung	12
2. Versuchsaufbau	14
2.1 Ultrahochvakuumapparatur	14
2.2 Meßzelle	19
2.3 Quadrupolmassenspektrometer	21
2.3.1 Aufbau und Funktionsweise	21
2.3.2 Eichung des Massenfilters	21
2.4 Messung des Oberflächenpotentials	22
3. Versuchsdurchführung	27
3.1 Erzeugen des Ultrahochvakuums	27
3.2 Aufdampfen und Tempern der Filme	27
3.3 Gasbelegung und Desorption	28
4. Analyse des verwendeten Kohlenmonoxids	30
4.1 Herstellung des Kohlenmonoxids	30
4.2 Reinheit des Kohlenmonoxids	30
4.2.1 Druckverlauf beim Abschmelzen der Ampullen	30
4.2.2 Einfluß des beim Glasblasen verwendeten Brenngases	31
5. Einfluß der Temperungstemperatur auf die Vorbelegung der Nickelfilme	36
6. Desorptionsspektren im System Nickel/Wasserstoff	38
6.1 Meßergebnisse und ihre Diskussion	38
6.2 Vergleich der Adsorptionssysteme Nickel/Wasserstoff und Nickel/Deuterium	51
7. Adsorption und Desorption im System Nickel/Kohlenmonoxid	53
7.1 Änderung des elektrischen Widerstandes bei der Adsorption von Kohlenmonoxid bei den Meßtemperaturen 77, 273 und 353 K	53
7.1.1 Meßergebnisse	53
7.1.2 Diskussion	57

	Seite
7.2 Änderung des Oberflächenpotentials von Nickel- filmen bei der Adsorption von Kohlenmonoxid bei den Meßtemperaturen 77 und 273 K Meßergebnisse und ihre Deutung	63
7.3 Desorptionspektren im System Nickel/Kohlen- monoxid	66
7.3.1 Meßergebnisse und ihre Diskussion	66
8. Simultanadsorption von Kohlenmonoxid und Deu- terium auf Nickelfilmen	82
8.1 Adsorption von Deuterium auf mit Kohlenmonoxid vorbelegten Nickelfilmen	83
8.1.1 Meßtemperatur 77 K. Meßergebnisse und ihre Deutung	83
8.1.2 Meßtemperatur 273 K. Meßergebnisse und ihre Deutung	92
8.2 Adsorption von Kohlenmonoxid auf mit Deuterium vorbelegten Nickelfilmen	96
8.2.1 Meßtemperatur 77 K. Meßergebnisse und ihre Diskussion	96
8.2.2 Meßtemperatur 273 K. Meßergebnisse	99
8.2.2.1 Koadsorption ohne Abpumpen der Gasphase	99
8.2.2.2 Koadsorption mit Abpumpen der Gasphase	104
8.2.2.3 Diskussion der Meßergebnisse bei 273 K	110
8.2.3.1 Meßtemperatur 353 K. Meßergebnisse	116
8.2.3.2 Diskussion der Meßergebnisse bei 353 K	121
9. Zusammenfassung	122

Literaturverzeichnis

- (1) H.H. Storch
Advances Catalysis related Subjects 1 (1948) 115
- (2) H. Kölbel
Chemische Technologie, Bd. 3, Carl-Hauser-Verlag,
München 1959, S. 439
- (3) D.W. McKee
J. Catalysis 8 (1967) 240
- (4) G. Blyholder und L.D. Neff
J. Catalysis 2 (1963) 138
- (5) H. Kölbel und H. Roberg
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 75 (1971) 1100
- (6) H. Kölbel, G. Patzschke und H. Hammer
Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] 48 (1966) 145
- (7) H. Kölbel, G. Patzschke und H. Hammer
Brennstoff-Chem. 47 (1966) 4
- (8) J.F. Harrod, R.W. Roberts und E.F. Rissmann
J. physic. Chem. 71 (1967) 343
- (9) J. Bagg und F.C. Tompkins
Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 1071
- (10) D.F. Klemperer und F.C. Stone
Proc. Roy. Soc. [London] A 243 (1957) 375
- (11) V.H. Baldwin und J.B. Hudson
J. Vac. Sci. Technol. 8 (1971) 49
- (12) J.T. Yates und T.E. Madey
J. chem. Physics 54 (1971) 4969
- (13) J. Lapujoulade
J. Chim. physique 68 (1971) 73
- (14) M.M. Siddiqi und F.C. Tompkins
Proc. Roy. Soc. [London] A 268 (1962) 452
- (15) M. Cukr, R. Merta, J. Adánek und V. Ponec
Collect. czechoslov. chem. Commun. 30 (1965) 2682
- (16) G. Santelmann
Dissertation, Hannover 1968
- (17) E. Kramp
Diplomarbeit, Hannover 1960

- (18) G. Fisch
Dissertation, Erlangen 1970
- (19) G. Wedler, G. Fisch und H. Papp
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 74 (1970) 186
- (20) H. Papp
Diplomarbeit, Erlangen 1969
- (21) W. Paul und H. Steinwedel
Z. Naturforsch. 8a (1953) 449
- (22) W. Paul und U. Raether
Z. Physik 140 (1955) 262
- (23) W. Paul, H.P. Reinhard und U. v. Zahn
Z. Physik 152 (1958) 143
- (24) U. v. Zahn
Z. Physik 168 (1962) 129
- (25) C. Brunée, L. Delgmann und K. Kronenberger
Vakuum-Technik 2 (1964) 35
- (26) I.C.P. Mignolet
Recueil trav. chim. Pays-Bas 74 (1955) 685
- (27) J. Pritchard und F.C. Tompkins
Trans. Faraday Soc. 56 (1960) 540
- (28) P.M. Gundry und F.C. Tompkins
in R.B. Anderson: Experimental Methods in Catalytic
Research, Academic Press, New York-London 1968, S. 100
- (29) H.J. Busse
Dissertation, Hannover 1962
- (30) A. Frennet und G. Lienard
J. Chim. physique 67 (1970) 598
- (31) P. Wißmann
Dissertation, Hannover 1967
- (32) H. Gentsch
Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] 24 (1960) 55
- (33) Z. Oda
Bulletin of the Chemical Society of Japan 28 (1955) 285
- (34) M. Onchi und H.E. Farnsworth
Surface Sci. 11 (1968) 203
- (35) S.I. Gregg und H.F. Leach
J. Catalysis 6 (1966) 308

- (36) F.J. Bröcker und G. Wedler
Disc. Faraday Soc. 41 (1966) 87
- (37) G. Wedler und H. Strothenk
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70 (1966) 214
- (38) W.I. Sawtschenko und G.K. Boreskow
Kinetika i Kataliz [Moskau] 9 (1968) 143
- (39) J. Völter
Vortrag auf dem 4. Internationalen Katalysekongreß,
Moskau 1968
- (40) G. Wedler und P. Wißmann
Z. Naturforsch. 23a (1968) 1537 und 1544
- (41) G. Wedler
Disc. Faraday Soc. 41 (1966) 104
- (42) G. Wedler und D. Borgmann
Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] 74 (1971) 64
- (43) G. Wedler und G. Santelmann
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 75 (1971) 1027
- (44) W.A. Crossland und J. Pritchard
Surface Sci. 2 (1964) 217
- (45) T.A. Delchar und F.C. Tompkins
Trans. Faraday Soc. 64 (1968) 1915
- (46) A. Hermann
Dissertation, Hannover 1960
- (47) G. Wedler und F.J. Bröcker
Surface Sci. 26 (1971) 454
- (48) R. Suhrmann, R. Gerdes und G. Wedler
Z. Naturforsch. 18a (1963) 1208 und 1211
- (49) G. Wedler, C. Wölfig und P. Wißmann
Surface Sci. 24 (1971) 302
- (50) G. Wedler und G. Fisch
im Druck
- (51) I.W. May und L.H. Germer
in "The Structure and Chemistry of Solid Surfaces"
(Ed. G.A. Somorjai), New York 1969, S. 51
- (52) G. Ertl und D. Küppers
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 75 (1971) 1017
- (53) D. Lichtman, F.N. Simon und T.R. Kirst
Surface Sci. 9 (1968) 325

- (54) F.N. Simon, D. Lichtman und T.R. Kirst
Surface Sci. 12 (1968) 299
- (55) D. Küppers
Dissertation, Hannover 1970
- (56) H.E. Farnsworth, R.I. Schlier und J. Tuul
J. physic. Chem. Solids 9 (1959) 57
- (57) L.H. Germer, E.I. Scheibner und C.D. Hartmann
Philos. Mag. 5 (1960) 222
- (58) T.B. Grimley
Proc. physic. Soc. 90 (1967) 751
- (59) T.B. Grimley
Proc. physic. Soc. 92 (1967) 776
- (60) T.B. Grimley und S.M. Walker
Surface Sci. 14 (1969) 395
- (61) G. Wedler, F.J. Bröcker, G. Fisch und G. Schroll
Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] 76 (1971) 212
- (62) G. Schroll
Diplomarbeit, Erlangen 1969
- (63) D. Borgmann
Diplomarbeit, Erlangen 1970
- (64) H. Wenzel
Dissertation, Hannover 1968
- (65) G. Wedler und M. Fouad
Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] 40 (1964) 12
- (66) R. Suhrmann, H.J. Heyne und G. Wedler
J. Catalysis 1 (1962) 208
- (67) G. Wedler, H. Reichenberger und H. Wenzel
Z. Naturforsch. 26a (1971) 1452
- (68) P. Wißmann
Habilitation, Erlangen 1971
- (69) G. Schroll
Dissertation, Erlangen 1972
- (70) P. Wißmann
Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] 71 (1970) 294
- (71) G. Wedler und P. Wißmann
Surface Sci. 26 (1971) 389
- (72) H. Reichenberger, G. Wedler, H. Wenzel, P. Wißmann und
C. Wölfling
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 75 (1971) 1033

- (73) Landolt-Börnstein
Zahlenwerte und Funktionen, Band II, Teil 6, Springer-
Verlag, Berlin 1959
- (74) K.L. Chopra
in "Thin Films Phenomena", McGraw Hill Company, New York
1969, S. 328
- (75) A. Eberhagen
Fortschr. Physik 8 (1960) 245
- (76) D.F. Klemperer und J.C. Snaith
Journal of Physics
E Scientific Instruments 4 (1971) 860
- (77) T. Delchar, A. Eberhagen und F.C. Tompkins
J. sci. Instruments 40 (1963) 105
- (78) R. Culver, J. Pritchard und F.C. Tompkins
Z. Elektrochem.
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63 (1959) 741
- (79) F. Bloyaert, L.D'Or und J. Mignolet
J. Chim. physique 54 (1957) 53
- (80) D.A. King
Surface Sci. 9 (1968) 375
- (81) G. Wedler und D. Borgmann
Angew. Chem. 83 (1971) 584
Angew. Chem. internat. Edit. 10 (1971) 562
- (82) K. Klier, A.C. Zettlemyer und H. Leidheiser
J. chem. Physics 52 (1970) 589
- (83) S. Cerny und V. Ponec
Catalysis Reviews 2 (1968) 249
- (84) G. Wedler und G. Schroll
in Vorbereitung
- (85) T. Edmonds und R.C. Pitkethly
Surface Sci. 15 (1969) 137
- (86) R.P. Eischens, S.A. Francis und W.A. Pliskin
J. physic. Chem. 60 (1956) 194
- (87) R.P. Eischens und W.A. Pliskin
Advances Catalysis related Subjects 10 (1958) 2
- (88) G. Blyholder
in W.M.H. Sachtler, G.C.A. Schuit und P. Zwietering:

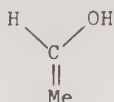
Proceedings of the Third International Congress on
Catalysis, North-Holland-Publishing Co, Amsterdam
1965, S. 657

- (89) J. Pritchard, F.S. Baker, A.M. Bradshaw und K.W. Sykes
Surface Sci. 12 (1968) 426
- (90) A.M. Bradshaw und J. Pritchard
Surface Sci. 17 (1969) 372
- (91) A.M. Bradshaw und O. Vierle
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 74 (1970) 630
- (92) G. Wedler und F.J. Bröcker
Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] 75 (1971) 299
- (93) R. Suhrmann, Y. Mizushima, A. Hermann und G. Wedler
Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] 20 (1959) 332
- (94) F.J. Bröcker
Dissertation, Hannover 1967
- (95) D'Ans-Lax
Taschenbuch für Physiker und Chemiker, 3. Auflage,
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1967, S. 1337,
1350

1. Einleitung

Im allgemeinen versteht man unter Fischer-Tropsch-Reaktionen die Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid mit Hilfe von Katalysatoren. Es bilden sich Kohlenwasserstoffe und deren sauerstoffhaltige Derivate. Dabei haben sich, besonders in der Technik, Katalysatoren bewährt, die in der Hauptsache entweder Eisen, Kobalt, Nickel oder Ruthenium enthalten.

Als erste Stufe bei der Bildung der Reaktionsprodukte wird folgender Adsorptionskomplex aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf den Metallen angenommen (1,2)



Der Einfluß der technischen Katalysatoren auf die Fischer-Tropsch-Reaktion wird von zahlreichen Parametern bestimmt. So zum Beispiel von der Korngröße, der Art und Konzentration des Trägermaterials und der Promotoren, der Verweilzeit der Gase über dem Katalysator, der Vergiftung des Katalysators usw.

Untersuchungen der Adsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an Materialien, die in ihren Eigenschaften technischen Katalysatoren ähnlich sind, wurden an Metallen der Platingruppe durch Aufnahme der Adsorptionsisothermen durchgeführt (3). Bei der Mischadsorption der gleichen Gase auf Nickel Cab-O-Sil wurden erst bei Temperaturen über 453 K mit IR-Spektren Hinweise auf Adsorptionskomplexe gefunden (4). Sehr eingehend haben sich Kölbl et. al. (5,6,7) mit der Wechselwirkung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Eisenkatalysatoren beschäftigt.

Um den Primärschritt der Fischer-Tropsch-Reaktion unter möglichst einfachen, gut reproduzierbaren Bedingungen untersuchen zu können, war es notwendig, möglichst viele Parameter konstant zu halten. Als geeignete Modelle haben sich besonders im Ultrahochvakuum aufgedampfte Metallfilme sowie Einkristallflächen von Metallen unter Ultrahochvakuumbedingungen erwiesen.

Zum Studium der Wechselwirkung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid wurden auf Filmen oder Einkristallflächen einiger Metalle

verschiedene Meßmethoden angewandt. Zum Beispiel die Aufnahme von IR-Spektren (8), die Messung der Adsorptionswärmen (9,10), die Flash-Desorption (11,12,13) sowie die Messung des Oberflächenpotentials (12,14) und der Widerstandsänderung (15).

In der hier vorgelegten Arbeit wird über die Adsorption und die gegenseitige Beeinflussung von Wasserstoff, Deuterium und Kohlenmonoxid auf Nickelfilmen berichtet, die im Ultrahochvakuum aufgedampft worden sind. Bei verschiedenen Meßtemperaturen wird dabei die Änderung des Widerstandes und des Oberflächenpotentials gemessen. Gleichzeitig werden Desorptions- und Massenspektren aufgenommen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, aus den untersuchten Meßgrößen Aussagen über das Auftreten von Reaktionsprodukten, von Adsorptionskomplexen und von Substitutionsreaktionen machen zu können.

2. Versuchsaufbau

2.1 Ultrahochvakuumapparatur

Abb. 1 zeigt das Blockschema der benutzten Ultrahochvakuumapparatur, mit der Drucke von $2 \cdot 10^{-10}$ Torr zu erhalten sind.

Die Apparatur ist in Ganzglasbauweise und - mit Ausnahme des Vorvakuumteils - ohne Schliff- und Hahnverbindungen aus Duranglas 50 hergestellt. Sie befindet sich in einem auf 620 bis 670 K aufheizbaren Aluminiumkasten; sämtliche Glas- und Metallteile, die im Hochvakuumteil liegen und sich außerhalb des Aluminiumkastens befinden, können durch elektrisch heizbare Öfen oder Heizbänder auf etwa die gleiche Temperatur gebracht werden.

Die Apparatur gliedert sich in den Vorvakuumteil (I) und den eigentlichen Hochvakuumteil (II, III), die durch die Ventile V_1 und V_2 miteinander verbunden sind. Der Hochvakuumteil besteht aus dem Gasentwicklungs- und Gasdosierteil (II) und dem Meß- und Analysenteil (III), die durch die Ventile V_{10} , V_{11} , V_{K5} , V_{K6} und V_{K7} voneinander zu trennen sind.

Der Vorvakuumteil enthält den Vorvakuumkolben VV, die Pumpe P_1 , das Hahndreieck H und das Quecksilberventil V_{K1} . Um zu vermeiden, daß die Vorpumpe VP während des ganzen Versuchs läuft, arbeitet die Quecksilberpumpe P_1 gegen den evakuierten Vorvakuumkolben.

Der Gasdosierteil besteht aus einer Ringleitung mit der Pumpe P_2 , den Ventilen V_3 und V_{K2} und dem Pipettensystem, das durch die Ventile V_4 bis V_8 gebildet wird, und an das die Kolben K_1 und K_2 angeschlossen sind.

Der Gasentwicklungsteil ist durch das Ventil V_9 von der Ringleitung des Gasdosierteils getrennt. Durch das elektrisch heizbare Palladiumröhrchen Pd gelangt Wasserstoff bzw. Deuterium über die Ventile V_{K3} , V_9 , V_8 und V_7 bei geschlossenen Ventilen V_{K2} , V_{K4} und V_6 in den Vorratskolben K_1 oder über die Ventile V_{K3} , V_9 , V_8 , V_6 und V_5 bei geschlossenen Ventilen V_{K2} , V_{K4} , V_7 und V_4 in den Vorratskolben K_2 des Gasdosierteils. Bei $K_{CaC_2O_4}$ befindet sich ein Glaskölbchen mit Calciumoxalat. Letzteres 204 zersetzt sich beim Erhitzen unter Kohlenmonoxidentwicklung.

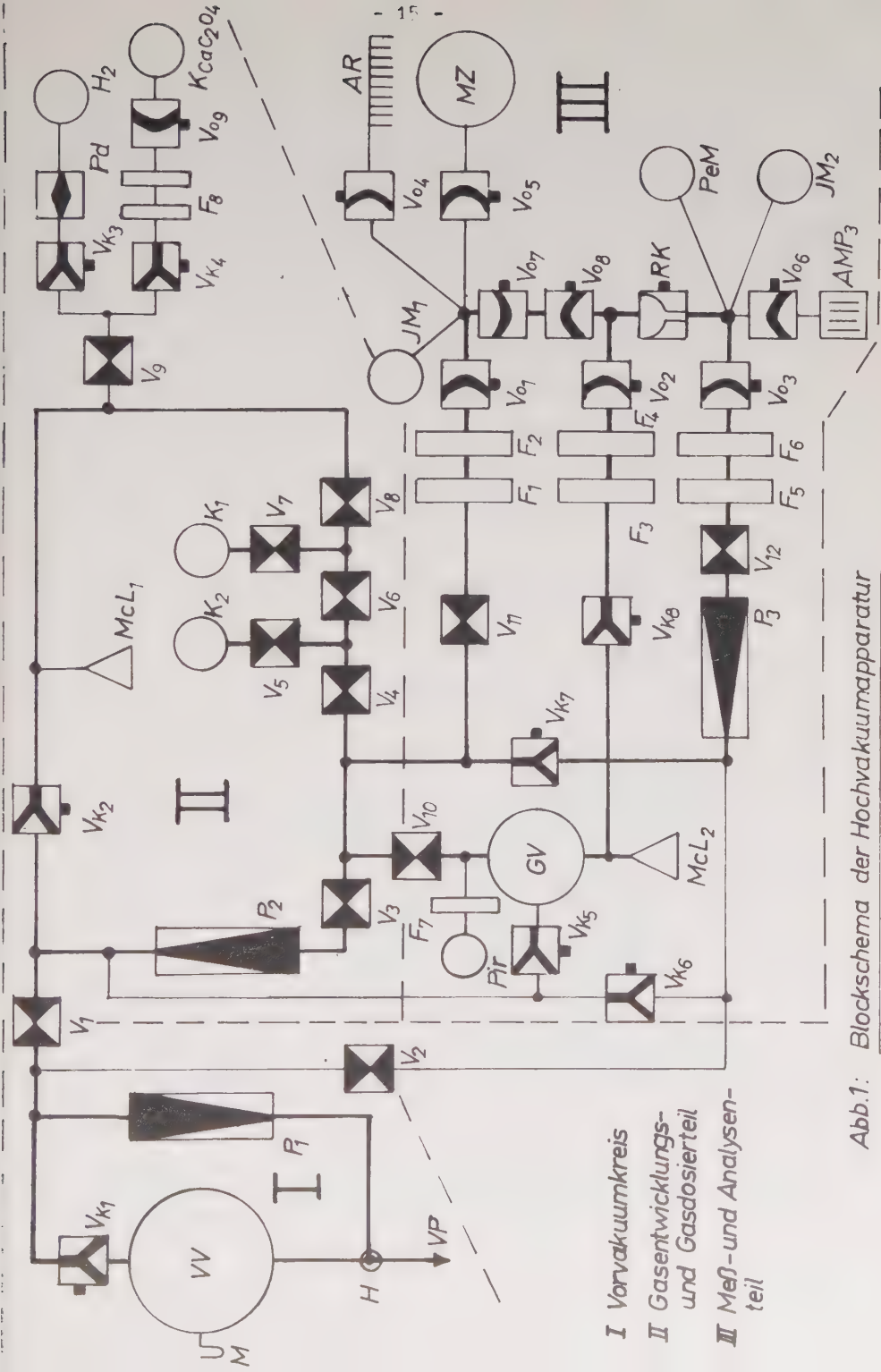


Abb.1: Blockschema der Hochvakuumapparat

Zeichenerklärung zum Blockschema der Ultrahochvakuumapparatur

AR	Rechen mit Ampullen
AMP3	Atlas-Quadrupol-Massenspektrometer
F	Kühlfalle
GV	Gasvorratskolben
H ₂	Vorratsgefäß für Deuterium bzw. Wasserstoff im Gas- entwicklungsteil
H	Hahndreieck
IM	Ionisationsmanometerröhre
K	Vorratskolben für Deuterium, Wasserstoff bzw. Kohlen- monoxid im Gasdosierteil
K _{CaC₂O₄}	Kolben mit Calciumoxalat zum Entwickeln von Kohlen- monoxid
M	elektrisch geschaltetes Quecksilbersicherheitsmanometer
McL	McLeod-Manometer
MZ	Meßzelle
P	dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe
Pd	indirekt elektrisch heizbare Palladiumröhrchen
PeM	Penningmanometer
Pir	Piranimanometer
RK	Kugelschliffverschluß mit Druckreduzierkapillare
V	manometrischer Quecksilberverschluß (nur im kalten Zustand zu bedienen)
V _K	quecksilbergedichteter Kugel- bzw. Kegelschliffver- schluß mit Wasserkühlung
V _O	polierter Kugelschliffverschluß V _K und V _O können im heißen Zustand bedient werden.
VP	Ölrotationspumpe
VV	Vorvakuumkolben

Das Kugelschliffventil V_{09} und das Quecksilberventil V_{K4} dienen zum Abschließen des Calciumoxalatkölbchens beim Erzeugen des Hochvakuums, da Calciumoxalat auch im kalten Zustand Gase desorbiert. Die Doppelkühlfalle F_8 wird bei der Kohlenmonoxidherstellung mit flüssiger Luft gekühlt, um die beim Erhitzen des Calciumoxalats neben dem Kohlenmonoxid freiwerdenden Verunreinigungen, wie Wasser und Kohlendioxid, zurückzuhalten. Das entwickelte Kohlenmonoxid gelangt ab Ventil V_9 über denselben Weg wie der Wasserstoff oder das Deuterium in den Kolben K_1 bzw. K_2 . Die Druckmessung im Gasdosierteil erfolgt mit dem McLeod-Manometer McL_1 . Aus den beiden Pipetten - Pip 1 begrenzt durch die Ventile V_6 , V_7 und V_8 , Pip 2 begrenzt durch die Ventile V_4 , V_5 und V_6 - können dosierte Gas-mengen aus den Kolben K_1 und K_2 in den Meßteil gegeben werden.

Der Meß- und Analysenteil (III) besitzt eine Ringleitung mit der Pumpe P_3 und den Ventilen V_{K7} , V_{11} und V_{12} . Die Kühlfallen F_1 bis F_6 dienen zum Ausfrieren von Quecksilberdämpfen und Verunreinigungen. Die polierten Kugelschliffverschlüsse V_{01} , V_{02} und V_{03} verhindern, daß beim Ausheizen der Kühlfallen F_1 bis F_6 die ausgefrorenen Verunreinigungen zur Meßzelle oder dem Massenspektrometer zurückdiffundieren.

Die Meßzelle MZ und das Massenspektrometer (Massenfilter) AMP3 werden durch die beiden Kugelschliffe V_{07} und V_{08} voneinander getrennt. Das durch die beiden Ventile eingeschlossene Volumen wird als Pipette benutzt. Mit ihr können aus der Gasphase in der Meßzelle geringe Mengen zur Analyse entnommen werden. Das Massenfilter arbeitet nur in einem Druckbereich unterhalb von $7 \cdot 10^{-5}$ Torr. Sollen Gase, die unter einem höheren Druck stehen, analysiert werden, verwendet man zur Druckreduzierung das Kapillarventil RK. Ein entsprechendes Ventil wurde bereits von Santelmann (16) benutzt, allerdings mit Quecksilberdichtung. Die Kugelschliffverschlüsse V_{04} , V_{05} und V_{06} dienen in der Hauptsache dazu, Undichtigkeiten im Ampullenrechen AR, der Meßzelle MZ und dem Massenfilter AMP3 lokalisieren zu können.

Die Gasdosierung über die Pipetten V_4 bis V_8 ist für Kohlenmonoxid nur für qualitative Zwecke geeignet, da unkontrollierbare Gasmengen in den Kühlfallen F_1 und F_2 adsorbiert werden (17).

Auch wenn man festes Kohlendioxid als Kühlmittel verwendet, werden noch große Mengen Kohlenmonoxid an den Glaswandungen der Kühlfallen adsorbiert. Für quantitative Kohlenmonoxidzugaben werden deshalb bei AR Ampullen mit vorher bestimmten Gas Mengen angeschmolzen. Jede Ampulle enthält ein Zertrümmerungsventil. Dieses wird vor den Gaszugaben mit einem von außen magnetisch angehobenen umglasten Eisenkern zerschlagen. Bei Simultanadsorption von Kohlenmonoxid und Deuterium bzw. Wasserstoff können auch letztere Gase nur noch aus Ampullen zugegeben werden, da sonst in der Gasphase vorhandenes Kohlenmonoxid in den Kühlfallen F_1 und F_2 adsorbiert wird.

Die Druckmessung im Meß- und Analysenteil erfolgt mit Ionisationsmanometerröhren vom Typ Bayard-Alpert. An der Meßzelle befindet sich ein Gerät der Firma Leybold-Heraeus (IM 41), am Massenfiter ein Gerät der Firma Varian. Das Penningmanometer PeM dient zum automatischen Abschalten des Massenfilters bei Drucken größer als $7 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Der Gasvorratskolben GV ist durch das Ventil V_{K8} vom Meß- und Analysenteil und durch V_{K5} und V_{10} vom Gasdosierteil getrennt. Der Kolben dient zur Speicherung von Gasen aus der Meßzelle; die Drucke in ihm werden mit dem McLeod-Manometer McL_2 oder kontinuierlich mit dem Piranimanometer Pir gemessen. Für das Piranimanometer wurde die von Fisch (18,19) angegebene Schaltung übernommen, durch die es möglich war, die früher häufig beobachtete Nullpunktswanderung bei der Messung zu umgehen.

Der geschilderte Aufbau wurde gewählt, um im wesentlichen folgende Arbeitsgänge zu ermöglichen:

1. Die bereits oben geschilderte Füllung der Kolben K_1 und K_2 mit den Gasen Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Deuterium.
2. Gasbelegung des in der Meßzelle MZ aufgedampften Metallfilms durch Expansion der Gase aus den Pipetten Pip 1 bzw. Pip 2 über die Ventile V_{11} , V_{O1} und V_{O5} , bei geschlossenen Ventilen V_3 , V_{10} , V_{K7} und V_{O7} .
3. Quantitative Gasbelegung mit Kohlenmonoxid mit den Ampullen bei AR über die Ventile V_{O4} und V_{O5} , bei geschlossenen Ventilen V_{O1} und V_{O7} .

4. Analyse der Gasphase in der Meßzelle durch Gasentnahme mit dem Volumen zwischen den Kugelschliffverschlüssen V_{07} und V_{08} als Pipette.

5. Analyse der Gasphase in der Meßzelle durch gleichzeitiges Öffnen der Ventile V_{07} und V_{08} bei geschlossenen V_{01} , V_{02} und V_{03} . Bei Drucken größer als $7 \cdot 10^{-5}$ Torr in der Meßzelle analysiert man mit geschlossener Reduzierkapillare RK.

6. Abpumpen der überstehenden Gasphase in der Meßzelle ohne Analyse durch das Massenfilter direkt in den Gasvorratskolben GV über die Ventile V_{05} , V_{01} , V_{11} , V_3 und V_{K5} mit der Pumpe P_2 bei geschlossenen Ventilen V_{07} , V_{K7} , V_4 , V_{10} , V_1 und V_{K6} .

7. Abpumpen der überstehenden Gasphase in der Meßzelle bei der thermischen Desorption unter gleichzeitiger Gasanalyse durch das Massenfilter. Die abgepumpten Gase werden in dem Gasvorratskolben GV gesammelt. Das Gas strömt dabei über die Ventile V_{05} , V_{07} , V_{08} , RK, V_{03} , V_{12} , die Pumpe P_3 , die Ventile V_{K7} und V_{10} in GV. Die Ventile V_{01} , V_{02} , V_2 , V_3 , V_4 , V_{K5} und V_{K6} sind geschlossen.

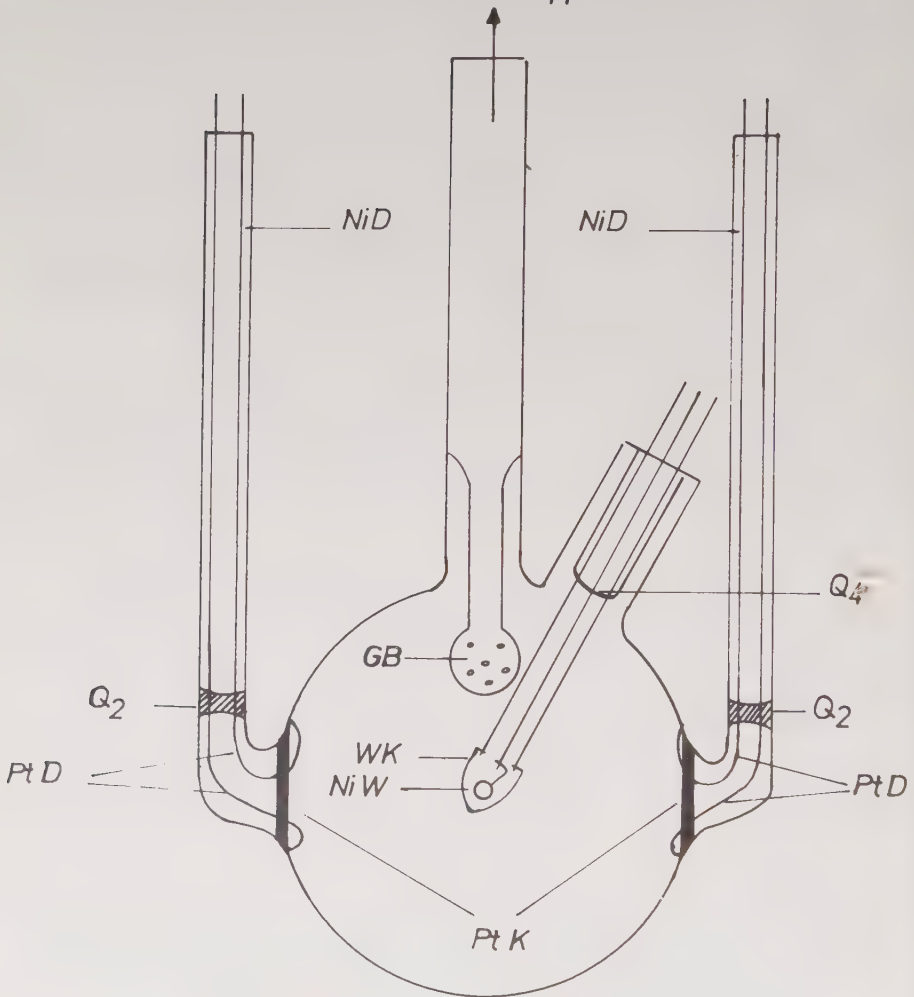
8. Erneute Adsorption der im Gasvorratskolben gesammelten Gase in der Meßzelle über die Ventile V_{10} , V_{11} , V_{01} und V_{05} bei geschlossenen Ventilen V_3 , V_4 , V_{K5} , V_{K7} , V_{K8} und V_{07} .

9. Analyse der in GV gesammelten Gase mit dem Massenfilter durch Expansion über den Weg der Ventile V_{K8} , V_{02} , RK und V_{06} . Die Ventile V_{10} , V_{K5} , V_{08} und V_{03} müssen dabei geschlossen sein. Bei Drucken über $7 \cdot 10^{-5}$ Torr muß RK ebenfalls geschlossen sein.

2.2 Meßzelle

Abb. 2 zeigt einen Schnitt durch die aus einem 1 l-Kolben bestehende Meßzelle. Durch die beiden seitlichen Ansatzrohre gehen zweipolige Metaldurchführungen, an die in der Zelle dünne Platindrähte angepunktet sind. Sie führen zu den auf die Zelleninnenwand aufgeschmolzenen Platinkontaktfolien. Zwischen diesen Folien wird der elektrische Widerstand der aufgedampften Metallfilme mit einer Wheatstoneschen Brücke gemessen. Bei der Messung des Oberflächenpotentials der Nickelfilme dienen die Platinkontaktfolien als Anode.

Zur Vakuumapparatur



GB: Gasbrause; NiD: Nickeldrähte; NiW: Nickelwendel
PtD: Platindrahtzuführung; PtK: Platinkontaktfolien
Q₂: Zweipolige Wolframdurchführung; Q₄: Vierpolige
Wolframdurchführung; WK: Wolframkathode

Durch den breiten seitlichen Ansatz reichen vier im Zelleninneren vollständig beglaste Wolframstäbe von 1,5 mm Durchmesser. An die Enden von zweien ist eine Wendel aus spektralreinem Nickeldraht angepunktet. Von dieser Wendel kann durch elektrische Heizung ein Nickelfilm auf die innere Wand der Meßzelle aufgedampft werden. An den anderen beiden Durchführungen ist ein Wolframbügel von 0,1 mm Durchmesser angebracht. Dieser elektrisch beheizte Bügel dient als Kathode bei der Messung des Oberflächenpotentials. Durch das senkrecht angesetzte Rohr besteht Verbindung mit der Hochvakuumapparatur. Hier wird evakuiert und Gas über die Gasbrause zugegeben. Die Brause dient zur möglichst gleichmäßigen Verteilung der eindiffundierenden Gasteilchen auf dem Metallfilm.

2.3 Quadrupolmassenspektrometer

2.3.1 Aufbau und Funktionsweise

Zur Partialdruckanalyse wird das Quadrupol-Hochfrequenz-Massenspektrometer AMP3 der Firma Atlas MAT GmbH verwendet. Aufbau, Funktionsweise und Leistungsdaten wurden bereits in früheren Arbeiten (20,21,22,23,24,25) ausführlich beschrieben.

2.3.2 Eichung des Massenfilters

Die Peakhöhe einer Massenzahl ist vom Auflösungsvermögen, von der Ionenbremsspannung, der Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)-einstellung, der Ionisierungswahrscheinlichkeit und der Größe der Massenzahl selbst abhängig. Höhere Massenzahlen haben eine geringere Transmission (Durchtritt durch das Massenfilter), so daß mit steigender Masse bei sonst gleichen Bedingungen die Peakhöhe abnimmt. Um aus Peakhöhen quantitative Aussagen über Partialdrucke machen zu können, werden bei fest eingestellten Werten der Ionenbremsspannung, des Auflösungsvermögens, der SEV-Einstellung und der Fokussierung Eichmessungen für die Gase Wasserstoff, Deuterium, Helium, Methan, Kohlenmonoxid, Stickstoff und Argon durchgeführt. Dabei werden Wasserstoff und Deuterium durch das Palladiumröhrchen Pd eingeschleust, Kohlenmonoxid aus Calciumoxalat bei $K_{CaC_2O_4}$ (Abb. 1) entwickelt, und die Gase Helium, Methan, Stickstoff und Argon aus Gasflaschen entnommen und über das Hahndreieck H der

Apparatur zugeführt. Der prinzipielle Vorgang der Eichung ist bereits früher (20) beschrieben.

Die in Abb. 3 als Beispiel dargestellte Eichkurve von Methan zeigt den Partialdruck, gemessen mit dem Ionisationsmanometer IM_2 , aufgetragen gegen die relative Peakhöhe $\bar{h}$ in Skalenteilen. Für die Registrierung von h wurde ein Kompensograph vom Typ M4 - A108 der Firma Siemens verwendet. Der SEV war immer auf die kleinste Empfindlichkeit eingestellt. Die Partial- und Gesamtdrucke sind, wenn nicht anders vermerkt, immer in Stickstoffäquivalenten angegeben.

Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit der relativen Peakhöhe h einer Massenzahl von der SEV-Einstellung in Skalenteilen.

2.4 Messung des Oberflächenpotentials

Zur Messung des Oberflächenpotentials wird die Methode der raumladungsbegrenzten Diode verwandt (26,27,28). Die theoretischen Grundlagen sind bei Gundry und Tompkins (28) beschrieben. Zur Messung der Stromspannungskurven der Diode wird der in Abb. 5 dargestellte Schaltkreis verwendet. Er gleicht mit geringen Abweichungen dem von Tompkins (27) benutzten. Als Kathode dient dabei der in Abb. 2 beschriebene Wolframbügel und als Anode dienen die, auch zur Widerstandsmessung benötigten, Platinkontaktfolien.

Aus der Verschiebung der Kennlinien der Diode kann die Änderung des Oberflächenpotentials direkt abgelesen werden. Abb. 6 zeigt dies am Beispiel der Kohlenmonoxidadsorption an Nickel bei 77 K.

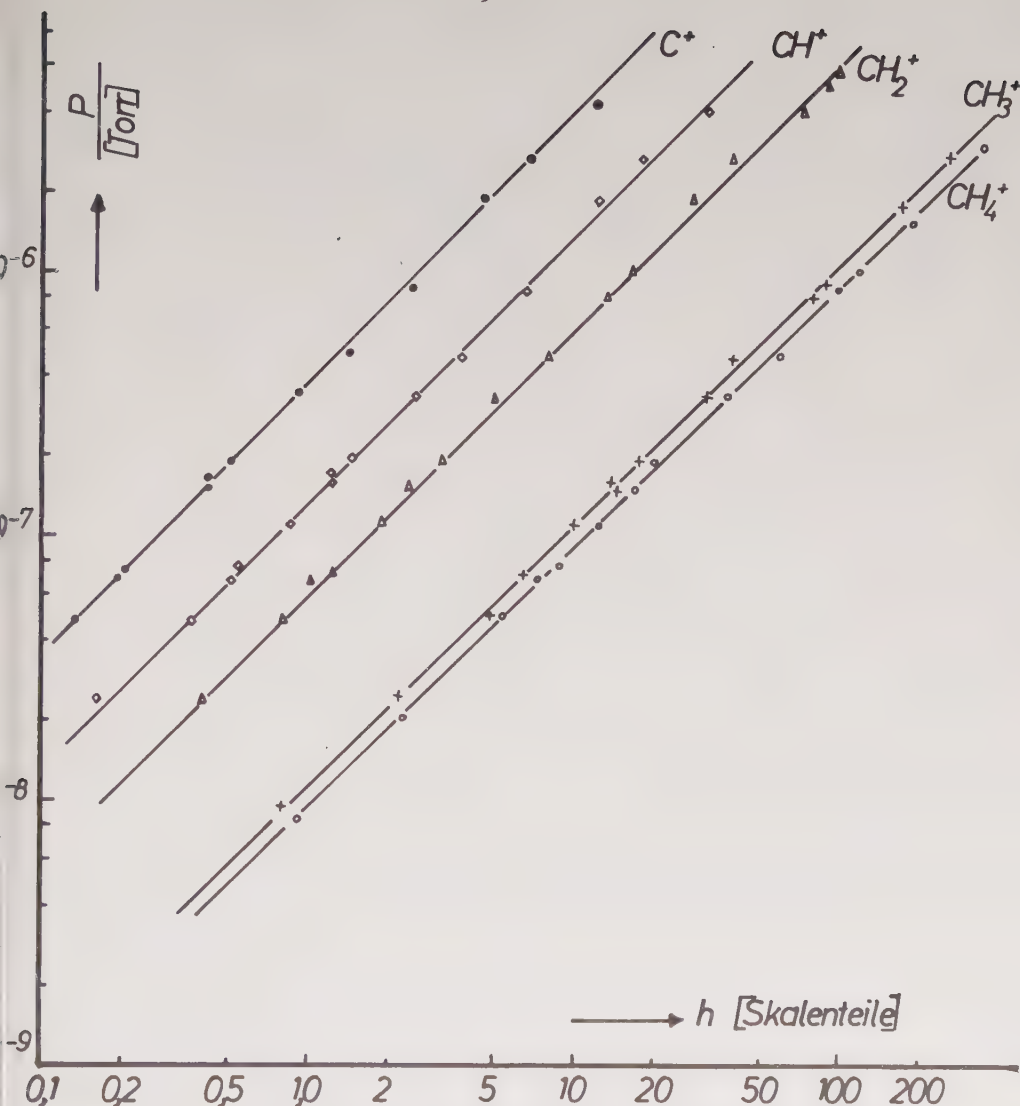


Abb. 3 Eichkurven für Methan (Massenzahlen 16 = CH_4^+ , 15 = CH_3^+ , 14 = CH_2^+ , 13 = CH^+ und 12 = C^+).

Es ist die relative Peakhöhe h der einzelnen Massenzahlen gegen den mit dem Ionisationsmanometer gemessenen Partialdruck p aufgetragen.

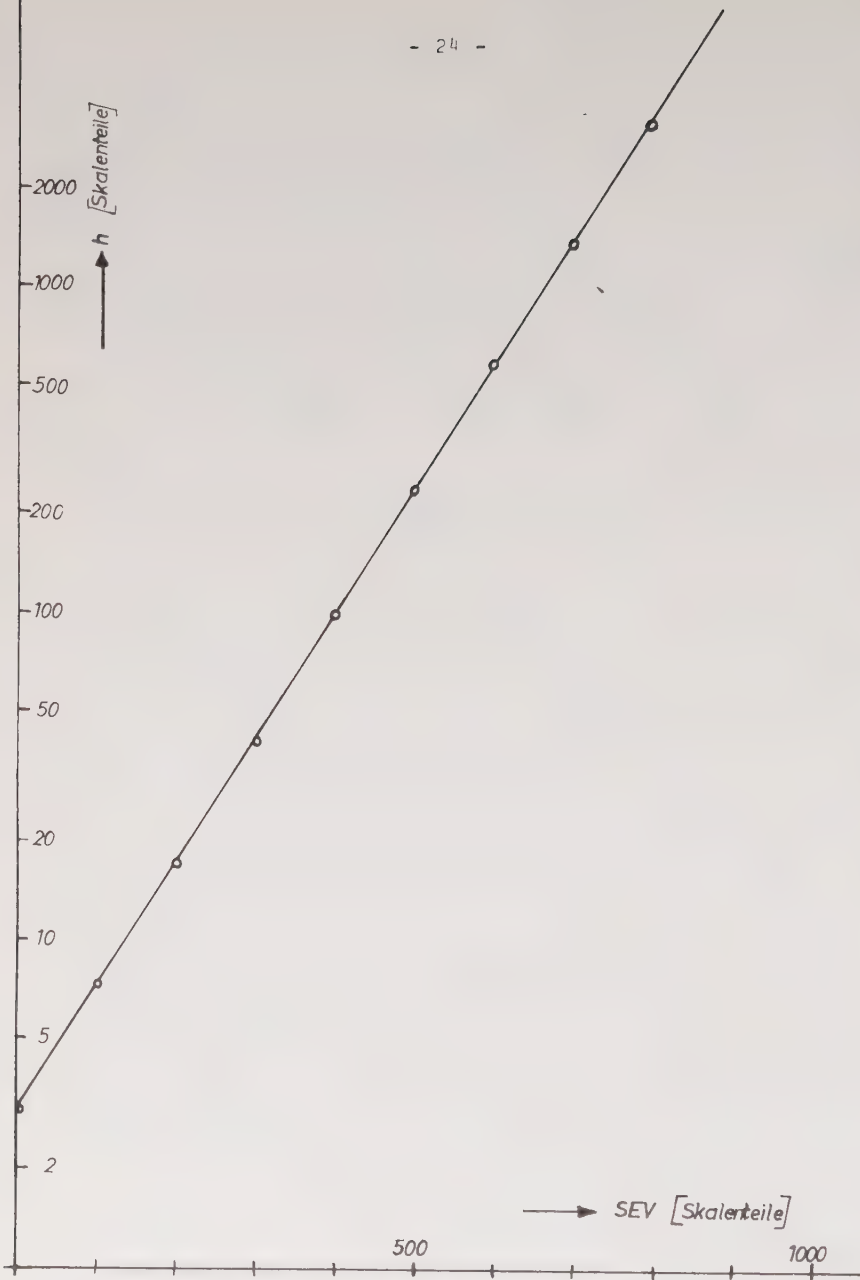
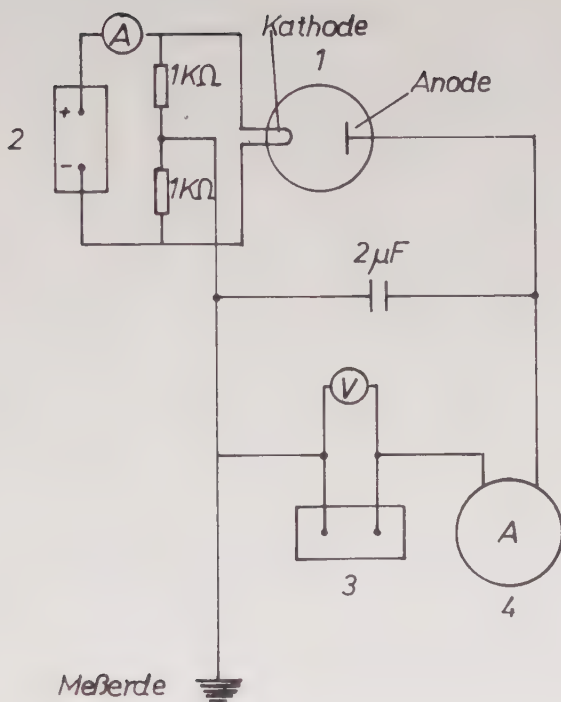


Abb. 4 Relative Peakhöhe h einer beliebigen Massenzahl als Funktion der Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)-Einstellung



- 1 Zelle mit Platinkontaktfolien als Anode und Wolframglühkathode
- 2 Stromkonstanter der Firma Gossen
- 3 Spannungskonstanter der Firma Gossen
- 4 Elektrometer 602 der Firma Keithley zur Strommessung

Abb. 5 Schaltkreis zur Messung des Oberflächenpotentials

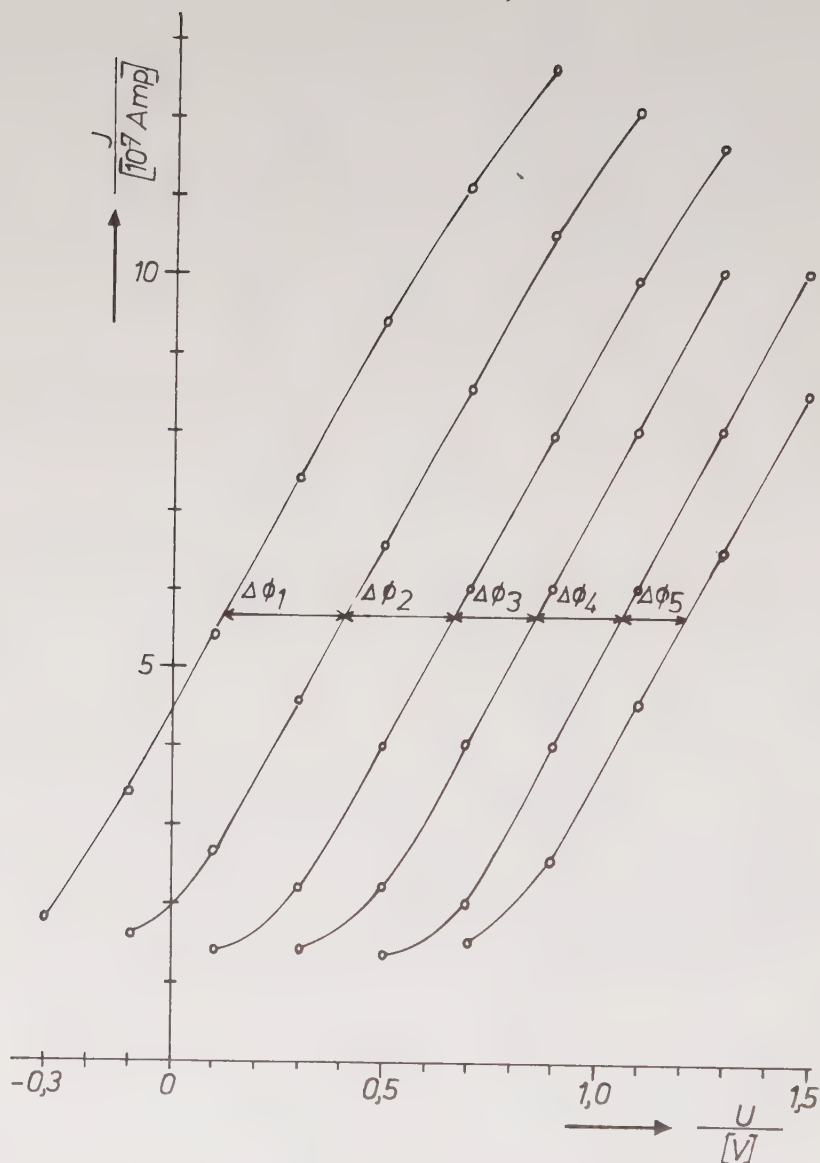


Abb. 6 Ermittlung der Änderung des Oberflächenpotentials aus der Kennlinienverschiebung der Diode (Adsorption von Kohlenmonoxid auf Nickel bei 77 K)

3. Versuchsdurchführung

3.1 Erzeugen des Ultrahochvakuums

Das für die Messung erforderliche Ultrahochvakuum von etwa $2 \cdot 10^{-10}$ Torr erreicht man durch Evakuieren der Apparatur bei 550 bis 650 K. Sind die Kühlfallen F_1 , F_3 und F_5 mit flüssiger Luft eingekühlt, so können die Ionisationsmanometerröhren betrieben oder die darin enthaltenen Metallteile ausgeglüht werden. Die in den Kühlfallen adsorbierten Verunreinigungen entfernt man danach durch etwa 15-minütiges Ausheizen. Anschließend reinigt man erneut bei eingekühlten Kühlfallen die Ionisationsmanometerröhren. Die mit dunkler Rotglut glühende Nickelwendel in der Meßzelle wird mehrmals kurzfristig über die Aufdampfstromstärke ausgeglüht, bis keine merklichen Druckstöße mehr auftreten. Die Wolframkathode glüht ständig so mit Weißglut, daß gerade kein Wolframfilm abgedampft wird. Nach etwa achtstündigem Ausheizen kühlt man die Apparatur ab.

Im Normalfall wird nach viertägigem Ausheizzyklus bei heißer Apparatur ein Vakuum von etwa $5 \cdot 10^{-7}$ Torr im Meßteil und $2 \cdot 10^{-6}$ Torr im Analysenteil erreicht. Beim anschließenden Abkühlen erhält man im Meßteil $2 \cdot 10^{-10}$ Torr, im Analysenteil wegen des angeschlossenen Massenfilters nur $4 \cdot 10^{-9}$ Torr. Bei geschlossenen Kugelschliffventilen V_{01} und V_{07} , das heißt ohne Pumpen, und kleinstem Emissionsstrom der Ionisationsmanometerröhre (0,1 mA) stellt sich im Meßteil ein Gleichgewichtsdruck kleiner als $1 \cdot 10^{-9}$ Torr ein, der über mehrere Stunden erhalten bleibt.

3.2 Aufdampfen und Tempern der Filme

Vor dem Aufdampfen wird die Zelle mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Der Heizstrom der Nickelwendel wird so einreguliert, daß der Film mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 Å/min aufwächst. Bei einer ungefähren Schichtdicke von 100 Å , entsprechend etwa 90 Ω Widerstand, beendet man das Aufdampfen.

Anschließend werden die Filme auf 373 K erwärmt und bei dieser Temperatur etwa eine Stunde getempert.

Beim Erwärmen des Films auf 373 K erhält man zwei Druckpeaks von maximal $1 \cdot 10^{-8}$ Torr; einen etwa bei 160 K und einen bei 270 K. Diese Druckerhöhungen werden durch die beim Aufdampfen adsorbierten Gase, vor allem Argon, Helium, Methan, Wasserstoff und Stickstoff, verursacht (19). Anschließend sinkt der Druck wieder unter $4 \cdot 10^{-10}$ Torr.

3.3 Gasbelegung und Desorption

Nach der Temperung wird die Zelle mit dem jeweiligen Temperaturlbad umgeben. Für Versuche bei 77 K wird siedender Stickstoff, bei 273 K schmelzendes Eis und bei 353 K ein Ultrathermostat mit einem Platinwiderstandsthermometer als Temperaturgeber (Meßgerätewerk Lauda) verwendet.

Bei den verschiedenen Meßtemperaturen werden nun Gasbelegungen durchgeführt und dabei der Widerstand und das Oberflächenpotential gemessen und die überstehende Gasphase mit dem Massenfilter analysiert. Treten Gleichgewichtsdrucke größer als $2 \cdot 10^{-6}$ Torr auf, wird im allgemeinen kein Oberflächenpotential mehr bestimmt, denn die glühende Kathode bewirkt eine Ionisierung der Gasteilchen. Tritt keine merkliche Adsorption mehr auf, wird die überstehende Gasphase nochmals analysiert und direkt in den Vorratskolben GV gepumpt.

Anschließend wird thermisch desorbiert. Dabei werden die Filme innerhalb von 15 Minuten von 77 K auf 400 K bzw. innerhalb von 10 Minuten von 273 K auf 400 K erwärmt. Die Temperatur erhöht sich nicht linear mit der Zeit. Sie wird mit zwei in Höhe der Platinkontaktfolien an der Zelle angebrachten Eisen-Konstantan-Thermoelementen gemessen. Die Registrierung der Thermospannung erfolgt kontinuierlich mit einem Kompensographen BD8 der Fa. Kipp & Zonen.

Die desorbierenden Gasmengen werden über das Massenfilter in den Gasvorratskolben GV gepumpt. Die Druckänderung kann dort mit dem Piranimanometer Pir kontinuierlich erfaßt werden. Die während der Desorption in der Gasphase auftretenden Drucke werden sowohl im Zellen- als auch im Analysenteil kontinuierlich mit den Ionisationsmanometern verfolgt. Um eine Verfälschung der Meßwerte durch

die Pumpwirkung der Ionisationsmanometer zu vermindern, werden sie bei kleinstem Emissionsstrom betrieben. Die Registrierung der Massenspektren erfolgt bei schnellen Partialdruckänderungen, indem die Oszillogramme mit einer automatischen Registrieranlage der Fa. Robot photographiert werden. So lassen sich pro Minute bis zu 60 Aufnahmen des gesamten Spektrums machen. Bei langsamer Partialdruckänderung kann die Registrierung mit dem eingebauten Kompensographen erfolgen - etwa zwei Massendurchläufe pro Minute.

Nach Beendigung der thermischen Desorption - normalerweise bei 400 K - wird die Verbindung zwischen Meßzelle und Massenfilter unterbrochen. Die im Kolben GV gesammelten Gase können nun mit dem Massenfilter analysiert werden, um die Zusammensetzung des insgesamt desorbierten Gases zu ermitteln.

Die Meßzelle wird wieder auf die gewünschte Temperatur gebracht, so daß erneut adsorbiert und desorbiert werden kann. Bei der Adsorption von reinen Gasen - Kohlenmonoxid, Wasserstoff oder Deuterium - kann bis zu viermal adsorbiert und desorbiert werden, ohne daß eine starke Verschmutzung des Films zu beobachten ist. Bei Simultanadsorption verschiedener Gase dagegen wird immer nur einmal adsorbiert und desorbiert, da nach der Desorption keine reproduzierbaren Verhältnisse mehr vorliegen.

Bei der thermischen Desorption von Kohlenmonoxid können keine quantitativen Aussagen über die in den Kolben GV gepumpten Gas-mengen gemacht werden, da Kohlenmonoxid zu einem unbekannten Teil in den Kühlfallen F_7 und F_8 adsorbiert wird (17).

4. Analyse des verwendeten Kohlenmonoxids

4.1 Herstellung des Kohlenmonoxids

Das zur Gasadsorption verwendete Kohlenmonoxid wird in einer getrennten Apparatur aus Calciumoxalat entwickelt und auf Ampullen abgefüllt. An derselben Apparatur kann auch Wasserstoff und Deuterium in Ampullen abgefüllt werden.

4.2 Reinheit des Kohlenmonoxids

Das so abgefüllte Kohlenmonoxid wurde an der Meßapparatur analysiert; dabei stellte sich folgende Zusammensetzung heraus: 99,2 % Kohlenmonoxid, 0,2...0,3 % Methan, 0,5 % Wasserstoff, 0...0,2 % Helium. Der Prozentgehalt an Helium und Methan kann sehr genau analysiert werden, wenn das Kohlenmonoxid an einem Nickelfilm bei Eistemperatur adsorbiert wird, da bei dieser Temperatur Methan und Helium nicht mehr adsorbiert werden (29,30).

Die Verunreinigung des Kohlenmonoxids durch Wasserstoff erklärt sich folgendermaßen: Wasserstoff ist immer in der Restgaszusammensetzung vorhanden (20). Er wird außerdem wahrscheinlich durch Kohlenmonoxid von den Glaswänden und Metallteilen verdrängt. Bei der Analyse kann jedoch auch ein Wasserstoffgehalt in den Kohlenmonoxid-Ampullen vorgetäuscht werden, wenn das Kohlenmonoxid Wasserstoff von den Metallteilen des Massenfilters verdrängt. Bei Helium nimmt der prozentuale Anteil mit der Lagerzeit der Ampullen zu. Daraus muß man schließen, daß das Helium bei Lagerung durch die dünne Glaswand des Zertrümmerungsventils der Ampullen diffundiert.

Bei der Simultanadsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff auf Nickelfilmen kann als Reaktionsprodukt Methan entstehen; deswegen stört eine Verunreinigung der Kohlenmonoxidampullen mit Methan besonders.

4.2.1 Druckverlauf beim Abschmelzen der Ampullen

Um zu prüfen, ob das Methan beim Abschmelzen der Ampullen - etwa bei 1200 K - gebildet wird, werden Ampullen in unmittelbarer Nähe des Massenfilters abgeschmolzen, und zwar bei Gegenwart

eines Kohlenmonoxid-Partialdrucks von nur 10^{-9} Torr bzw. von $2 \cdot 10^{-6}$ bis $7 \cdot 10^{-5}$ Torr. Abb. 7 zeigt den mittleren Druckverlauf beim Abschmelzen der Ampullen bei dem sehr geringen Kohlenmonoxidpartialdruck. Es zeigen sich zwei geringe Druckanstiege. Die Partialdruckanalyse läßt erkennen, daß für den ersten, im wesentlichen unmittelbar beim Abschmelzen auftretenden, Kohlenmonoxid und für den zweiten, nach dem Abschmelzen beobachtbaren Druckanstieg, Wasserstoff verantwortlich ist. Der Methanpartialdruck lag dabei immer unter $2 \cdot 10^{-10}$ Torr.

Beim Abschmelzen in Gegenwart von viel Kohlenmonoxid wird kein wesentlich anderes Verhalten beobachtet. Man stellt dabei nur eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks fest, während die Methan- und Kohlenmonoxidpartialdrucke konstant bleiben. Die vorher beobachtete geringfügige Erhöhung des Kohlenmonoxidpartialdruckes läßt sich hier wegen des bereits hohen Druckes dieses Gases nicht feststellen.

4.2.2 Einfluß des beim Glasblasen verwendeten Brenngases

Eine Quelle für die Verunreinigung mit Methan kann das beim Glasblasen verwendete Stadtgas sein, da es zu einem großen Teil aus Methan besteht. Um dies zu prüfen, wird einmal Kohlenmonoxid aus Calciumoxalat entwickelt, das schon seit längerer Zeit an der Apparatur angeschlossen ist. Außerdem wurde an dieser Apparatur vorher nur mit Stadtgas als Brenngas geblasen. Abb. 8 zeigt den Verlauf der Partialdrucke mit der Temperatur des Calciumoxalats. Man sieht, daß das bei 510 K entwickelte Kohlenmonoxid etwa 3 % Methan und 1 % Wasserstoff enthält.

Bei einer zweiten Untersuchung wird frisches Calciumoxalat in die Apparatur gebracht und nur noch mit Propangas als Brenngas geblasen. Aus Abb. 9 ersieht man, daß sich der Methanpartialdruck bei 510 K um den Faktor 300 verkleinert hat, während der Wasserstoffpartialdruck etwa konstant blieb.

Wird nur noch mit Propangas gearbeitet, so stellt man auch nach monatelanger Arbeitszeit keinen Anstieg des Methanpartialdrucks mehr fest. Dagegen findet man bereits bei einmaligem Glasblasen an der Apparatur mit Stadtgas einen kräftigen Anstieg des

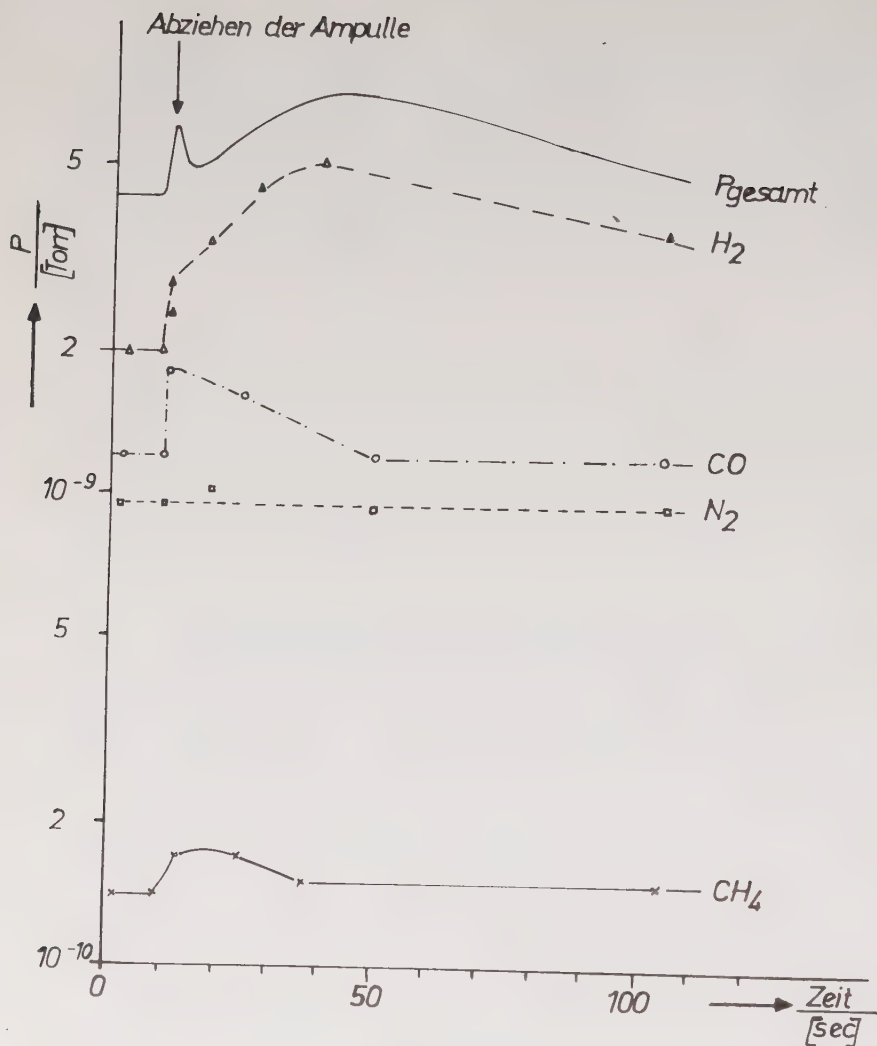


Abb. 7 Partialdruckzusammensetzung beim Abschmelzen von Ampullen

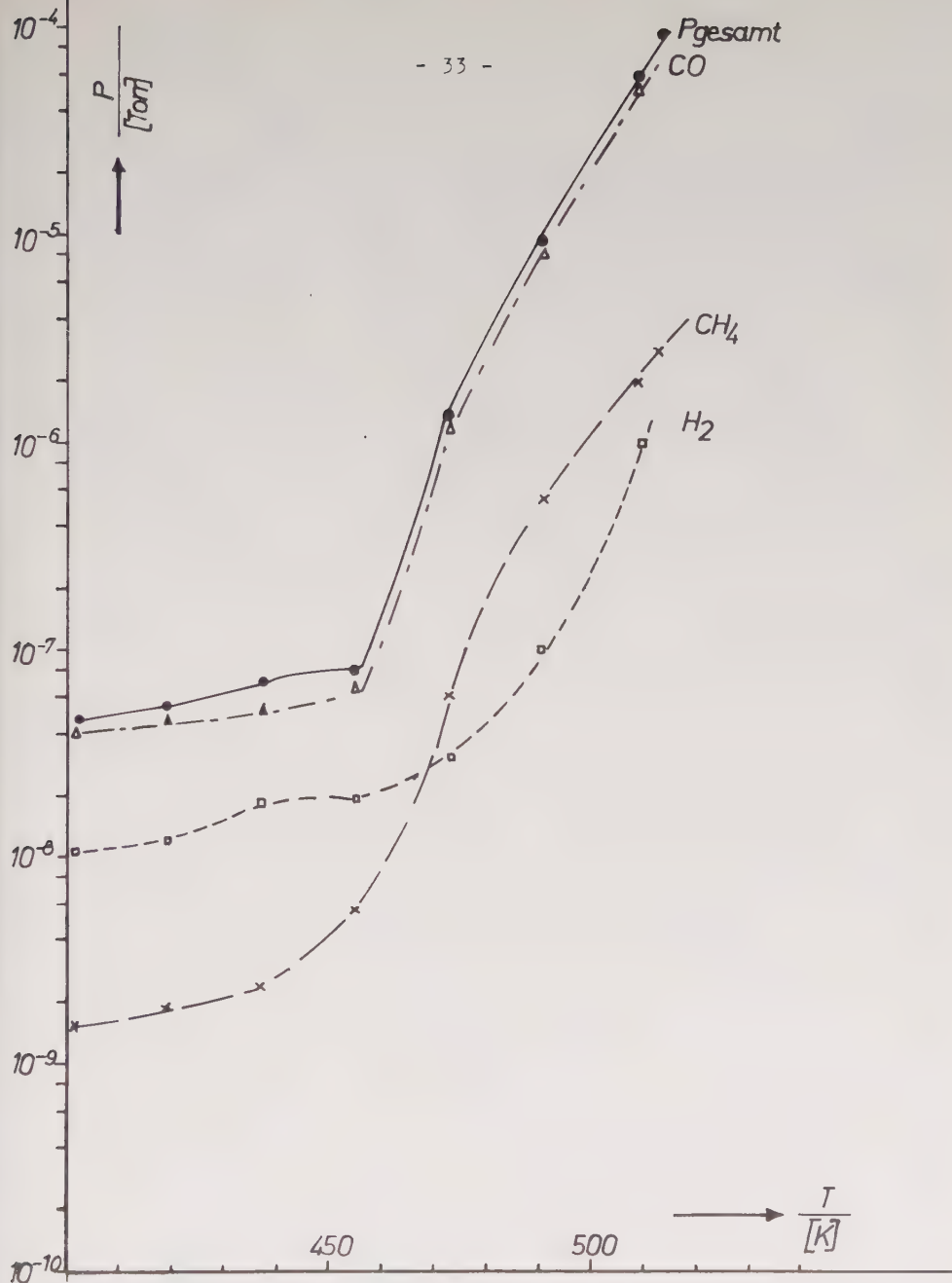


Abb. 8 Verlauf des Gesamtdrucks und der Partialdrucke von Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid, der auftritt, wenn man Calciumoxalat erhitzt, das lange an einer Apparatur angeschlossen war, an der nur mit methanhaltigem Stadtgas als Brenngas Glas geblasen worden war.

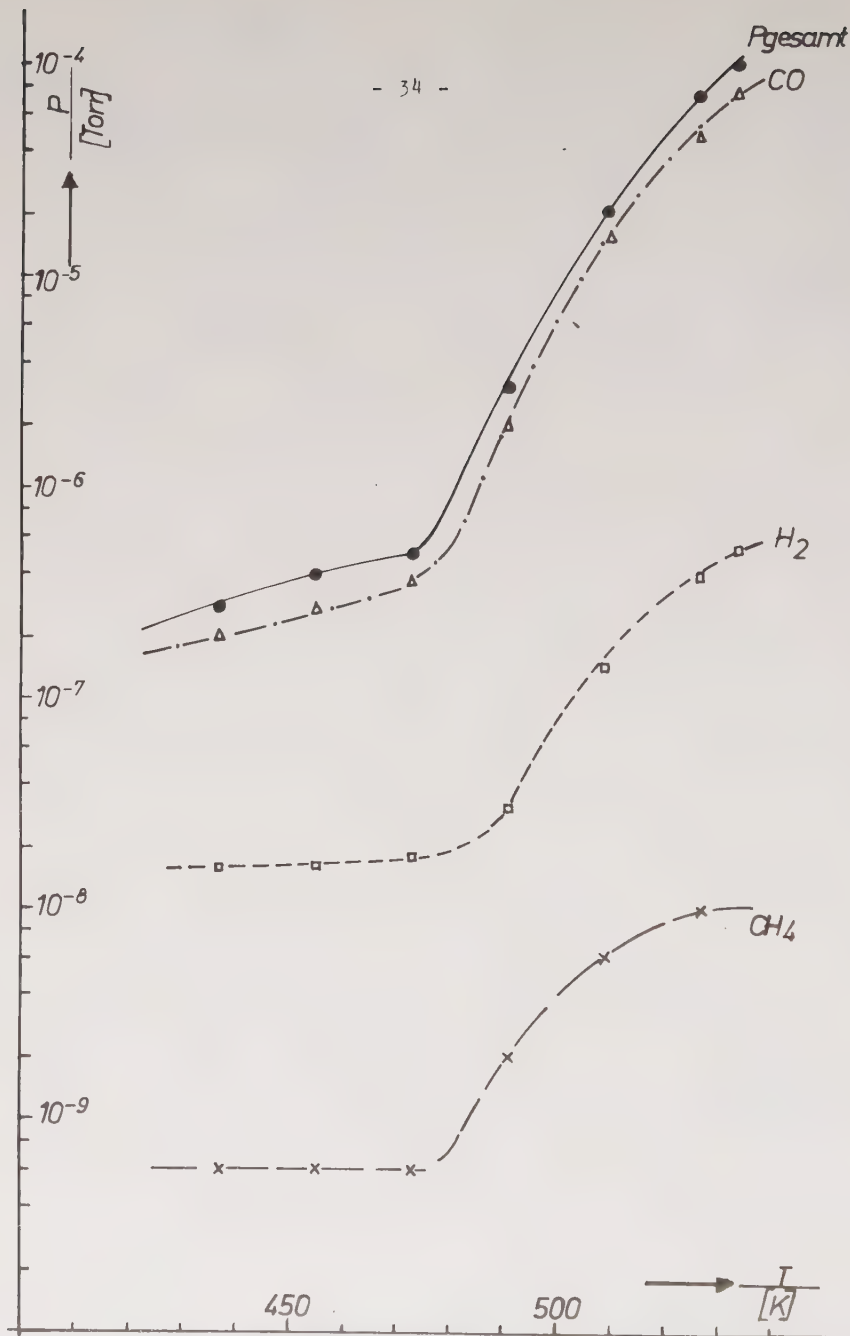


Abb. 9 Verlauf des Gesamtdrucks und der Partialdrücke von Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid, der auftritt, wenn man Calciumoxalat erhitzt, das neu an eine Apparatur angeschlossen wurde, an der nur mit Propangas als Brenngas Glas geblasen worden war.

Methanpartialdrucks. Man muß daraus schließen, daß Methan bei der Verwendung von Stadtgas zum Glasblasen mit den unverbrannten Flammengasen in die Apparatur gelangt und dort adsorbiert wird. Arbeitet man nur noch mit Propangas, so besitzt das in Ampullen abgefüllte Kohlenmonoxid folgende Zusammensetzung: 99,3...99,5 % Kohlenmonoxid, 0,5 % Wasserstoff, 0...0,2 % Helium, 0,005...0,01 % Methan.

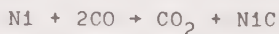
Man sieht, daß die Verwendung von Propangas zum Glasblasen die Gewinnung von wesentlich methanfreierem Kohlenmonoxid aus Calciumoxalat ermöglicht. Meßbare Mengen an Propan können in Kohlenmonoxid nicht gefunden werden.

5. Einfluß der Temperungstemperatur auf die Vorbelegung der Nickelfilme

Damit man an einem und demselben Nickelfilm hintereinander mehrere thermische Desorptionen unter reproduzierbaren Bedingungen durchführen kann, muß die maximale Desorptionstemperatur immer unter der Temperungstemperatur T_T liegen. Ist dies nicht der Fall, so wird die elektrische Leitfähigkeit der Nickelfilme entscheidend durch nachträgliche Temperung beeinflusst.

Abb. 13 zeigt den Widerstandsverlauf, der bei Wasserstoffadsorption an einem bei 333 K bzw. 373 K getemperten Nickelfilm bei einer Meßtemperatur von 77 K auftritt. Belegt man dagegen Nickelfilme, die bei Temperaturen über 420 K eine Stunde getempert wurden, mit Wasserstoff bei 77 K, so findet man nur eine Widerstandsabnahme. Da sich die Textur der Filme in diesem Temperaturbereich nicht wesentlich ändert (31), also kein starker Einfluß der Temperungstemperatur auf das Widerstandsverhalten der Filme zu erwarten ist, muß man annehmen, daß die Filme bereits vor der Wasserstoffzugabe zu einem erheblichen Teil vorbelegt waren. Die Beladung mit Wasserstoff findet dann im abfallenden Ast der Widerstandskurve (Abb. 13) statt.

Die beobachtete Verschmutzung der Nickelfilme bei Temperungstemperaturen über 420 K ist wahrscheinlich auf Kohlenmonoxid und seine Zersetzungsprodukte zurückzuführen. Oberhalb 400 K Filmtemperatur stellt man einen Anstieg des Kohlenmonoxidpartialdrucks in der Gasphase bis etwa $5 \cdot 10^{-9}$ Torr fest, der auch im Verlauf der einstündigen Temperung nicht wesentlich geringer wird. Wahrscheinlich diffundiert das beim Aufdampfen gegettete Kohlenmonoxid (32) an die Oberfläche und desorbiert dort zu einem Teil. Bei Temperaturen um 400 K beginnt Kohlenmonoxid bereits in Kohlendioxid und Kohlenstoff zu disproportionieren. Oda (33) fand, daß Kohlenmonoxid ab 400 K auf Nickelfilmen zu Kohlendioxid und Nickelcarbid nach der Formel



reagiert. Onchi und Farnsworth (34) nehmen bei der Kohlenmonoxid-desorption von Nickel oberhalb 450 K ebenfalls eine Disproportionierung an. Bei der Reaktion von Kohlenmonoxid mit Nickel bei Tempera-

turen oberhalb 570 K fanden Gregg und Leach (35) ebenfalls nur die Disproportionierungsreaktion.

Erhitzt man den bei 420 K getemperten Film schnell auf höhere Temperaturen, so desorbieren Kohlenmonoxid und Kohlendioxid.

Da bei Temperungstemperaturen bis 373 K keine meßbare Verschmutzung der Nickelfilme auftritt, werden die folgenden Filme maximal bis 373 K getempert.

6. Desorptionsspektren im System Nickel/Wasserstoff

Die in Abschnitt 2 beschriebene Apparatur gestattet bei der Desorption

eine kontinuierliche Registrierung des Druckverlaufs mit Hilfe eines Ionisationsmanometers,

eine kontinuierliche Registrierung der Temperatur mit Hilfe von Thermoelementen,

eine Aufnahme des gesamten Massenspektrums zwischen den Massen 1 und 50 in Abständen von 1 sec, entsprechend Temperaturunterschieden von weniger als 1 grd.,

eine kontinuierliche Registrierung der gesamten desorbierten und in den Gasvorratskolben GV gepumpten Gasmenge mit einem Piranomanometer

und einen Vergleich mit den Widerstandsänderungen.

Die in den Gasvorratskolben GV gepumpten Gase können nach abgeschlossener Desorption erneut mit dem Massenfilter analysiert werden. Man erhält so die Partialdruckzusammensetzung des gesamten desorbierten Gases.

Der einzige Nachteil der verwendeten Apparatur ist die nicht ganz exakte Temperaturmessung mit den Thermoelementen. Um diese zu verbessern, werden Desorptionsspektren zusätzlich an einer zweiten Apparatur aufgenommen, die sonst zur Bestimmung differentieller Adsorptionswärmen dient (36,37). Als Desorptionsgefäß dient dabei das schon früher beschriebene (36,37) sphärische Kalorimeter. Es wird ganz von einem Widerstandsthermometer umschlossen, mit dem es möglich ist, die Temperatur sehr genau zu bestimmen. Die Messungen an dieser Apparatur wurden von Herrn Dr. G. Fisch durchgeführt.

Eine Kombination beider Apparaturen zur Aufnahme von Desorptionsspektren erweist sich so, durch die zusätzliche genaue Bestimmung der Desorptionstemperatur, als ideal.

6.1 Meßergebnisse und ihre Diskussion

Aus der Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß in der Literatur zur Zeit fünf verschiedene Desorptionsmaxima des an Nickelfilmen ad-

Tab. 1: Zusammenstellung der beobachteten Temperaturen
(in Kelvin), bei denen Druckmaxima auftreten

Bezeichnung Autor	γ_1	γ_2	α	β_1	β_2
1 Sawtschenko (38) u. Boreskow	<135	135-150 ^{a)}	>195	+	+
2 Völter (39) diese Arbeit, 3 nicht sehr sauberer Film von 2500 Å Dicke	-	170	~200	310	360-400
diese Arbeit, 4 sauberer Film von 75 Å Dicke	90	140	~200	>260	+
diese Arbeit, 5 nicht sehr sauberer Film von 440 Å Dicke	90	(130)	-	310	380
5a derselbe Film massenspekt.	90	130 150	240	285	330
	90 H ₂	135 155 Ar CH ₄	260 275 N ₂ CH ₄	285 H ₂	330 H ₂

a) besonders nach Adsorption atomaren Wasserstoffs

+) außerhalb des untersuchten Temperaturbereichs

sorbierten Wasserstoffs diskutiert werden. Sawtschenko und Boreskow (38) untersuchten den Temperaturbereich von 77 K bis Zimmertemperatur und fanden drei verschiedene, von ihnen mit γ_1 , γ_2 und α bezeichnete Druckmaxima im Desorptionsspektrum. Völter (39) beobachtete den γ_1 -Peak nicht, konnte aber durch Ausdehnung des Meßbereichs bis über 500 K oberhalb Zimmertemperatur zwei weitere, mit β_1 und β_2 bezeichnete Zustände feststellen.

Eigene Untersuchungen ergeben bei relativ dicken Nickelfilmen ($d > 2500 \text{ \AA}$), die allerdings einen geringeren Sauberkeitsgrad aufweisen als die üblicherweise verwendeten Filme von etwa $100 \text{ \AA}$ Dicke, ebenfalls bei den von Sawtschenko und Boreskow angegebenen Temperaturen Druckmaxima im Desorptionsspektrum, wie die Kurve 1 in Abb. 10 zeigt. Bei dünnen, extrem sauberen Nickelfilmen treten jedoch die γ_2 und α zugehörigen Peaks nicht auf (Kurve 2 in Abb. 10). Allenfalls könnte der abgeschwächte Abfall der Hochtemperaturflanke des γ_1 -Peaks auf Reste eines γ_2 -Peaks hinweisen. Daß die vom Ionisationsmanometer registrierten Drucke bei Kurve 2 wesentlich niedriger liegen als bei Kurve 1, ist auf die beträchtlich geringere Aufnahmekapazität der dünneren Filme zurückzuführen. Die in Tabelle 1 aufgeführten Desorptionstemperaturen weisen je nach der Versuchsdurchführung etwas unterschiedliche Werte auf. Das ist im wesentlichen die Folge einer unsicheren Temperaturmessung und einer unterschiedlichen Pump- und Erwärmungsgeschwindigkeit. Besonders genau dürften die in der 4. Zeile angegebenen Werte sein, die mit dem Widerstandsthermometer des Kalorimeters gemessen wurden. Die Temperaturen für die β -Peaks sind in bester Übereinstimmung mit den Angaben von Völter.

Das Auftreten bzw. Fehlen der γ_2 - und α -Zustände bei den dicken und dünnen Filmen kann entweder auf eine unterschiedliche Struktur der Filme (40) oder auf den Einfluß einer Vorbelegung (41) zurückgeführt werden. Um diese Frage zu klären, wird ein $440 \text{ \AA}$ dicker Nickelfilm mit Wasserstoff mehr als monoatomar belegt. Sein Desorptionsspektrum ist in Abb. 11 (Kurve 1) wiedergegeben. Es liegt, wie ein Vergleich mit den Kurven der Abb. 10 zeigt, zwischen den dort aufgeführten Extremfällen. Außer dem Gesamtdruck werden bei diesem Spektrum auch die Partialdrucke ermittelt. Aus der

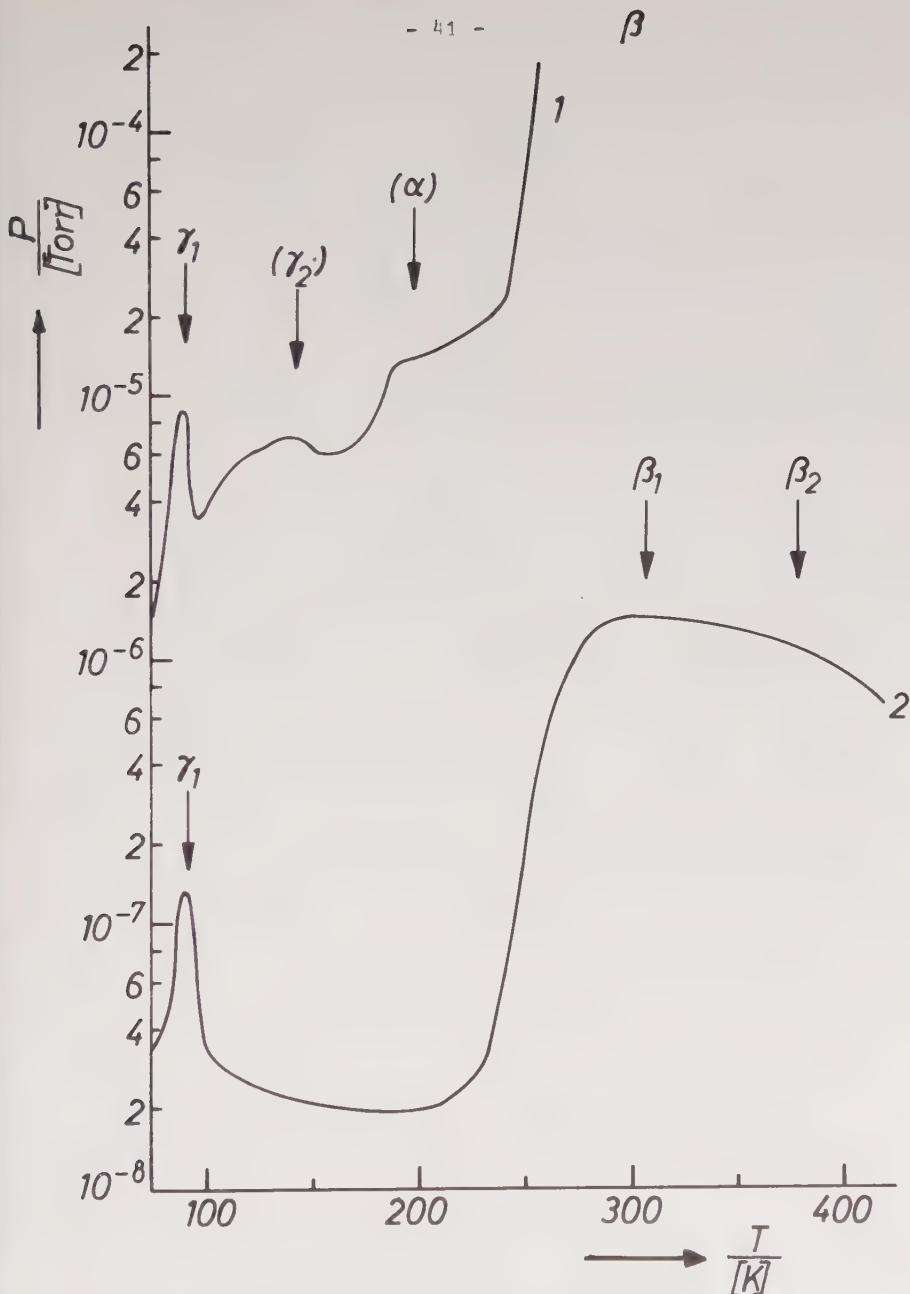


Abb. 10 Desorptionsspektrum nach vollständiger (mehr als
monoatomarer) Belegung eines Nickelfilms von 2400 Å
Dicke (Kurve 1) und eines Nickelfilms von 75 Å
Dicke (Kurve 2) mit Wasserstoff bei 77 K

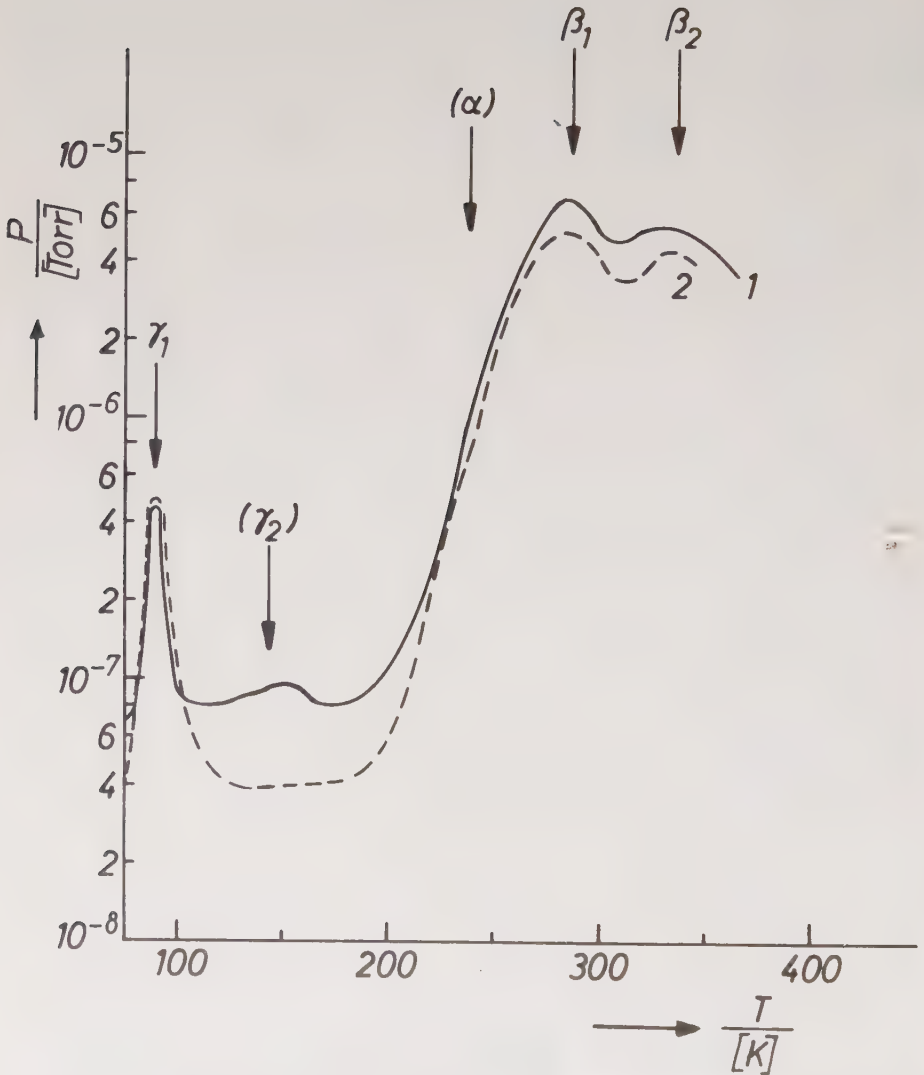


Abb. 11 Desorptionsspektrum nach vollständiger Beladung eines
 $440 \text{ \AA}$ dicken Nickelfilms
 Kurve 1: Gesamtdruck
 Kurve 2: Wasserstoffpartialdruck

Kurve 2 in Abb. 11 erkennt man, daß nur die Druckmaxima bei 90, 285 und 330 K auf eine Wasserstoffdesorption zurückzuführen sind.

Die Abb. 12 enthält den Partialdruckverlauf für die weiteren, im Massenspektrum festgestellten Gase - Argon (1), Methan (2) und Stickstoff (3). Die Summe dieser drei Partialdrucke gibt Kurve 4 wieder. Ihr Maximum zwischen 100 und 200 K entspricht in Form und Größe der Differenz der Kurven 1 und 2 in Abb. 11. Das Maximum zwischen 220 und 300 K läßt sich aus den Abweichungen der Kurven in Abb. 11 nicht eindeutig ablesen, da seine Größe nur wenige Prozent des in diesem Temperaturbereich stark ansteigenden Wasserstoffpartialdrucks ausmacht. Daß die Kurven 1 und 2 in Abb. 11 oberhalb 280 K nicht exakt übereinstimmen, hat seine Ursache in der nicht mehr linearen Anzeige des Massenfilters. Andere Gase als Wasserstoff können bei diesen Temperaturen nur in völlig untergeordnetem Maße festgestellt werden ($< 1\%$).

Das Desorptionsspektrum stellt demnach eine Überlagerung der Desorption von Wasserstoff, Argon, Stickstoff und Methan dar. Argon und Stickstoff dürften noch von der Herstellung in dem spektralreinen Nickel enthalten gewesen und beim Aufdampfen vom Film gegettert worden sein. Methan kommt wahrscheinlich durch das Glasblasen mit methanhaltigem Stadtgas in die Apparatur und wird ebenfalls vom Film gegettert (s. Abschnitt 4). Das von Borgmann (42) gefundene Deuteromethan bei der Desorption von Deuterium von Nickel dürfte sich nicht, wie dort (42) angenommen, aus Kohlenmonoxid und Deuterium auf dem Film bilden, sondern aus dem bereits auf dem Film vorhandenen Methan, wobei Isotopenaustausch mit Deuterium eintritt. Die Menge des insgesamt desorbierten Fremdgases (Argon, Stickstoff und Methan) beträgt etwa 0,5 % des desorbierten Wasserstoffs.

Aus Abb. 14b ergibt sich, daß schon unterhalb von 450 K das gesamte, bei 77 K adsorbierte Gas wieder abgepumpt werden kann. Infolgedessen können oberhalb des β_2 -Peaks keine weiteren Desorptionsmaxima des Wasserstoffs mehr auftreten. Bei reinen, nach den Angaben des Kap. 3 hergestellten dünnen Nickelfilmen treten also nach der Adsorption molekularen Wasserstoffs nur drei Desorptionsmaxima auf, die dem Wasserstoff zuzuschreiben sind. Alle übrigen beobachteten Maxima und Schultern haben sich als Störungen durch Verunreinigungen erwiesen.

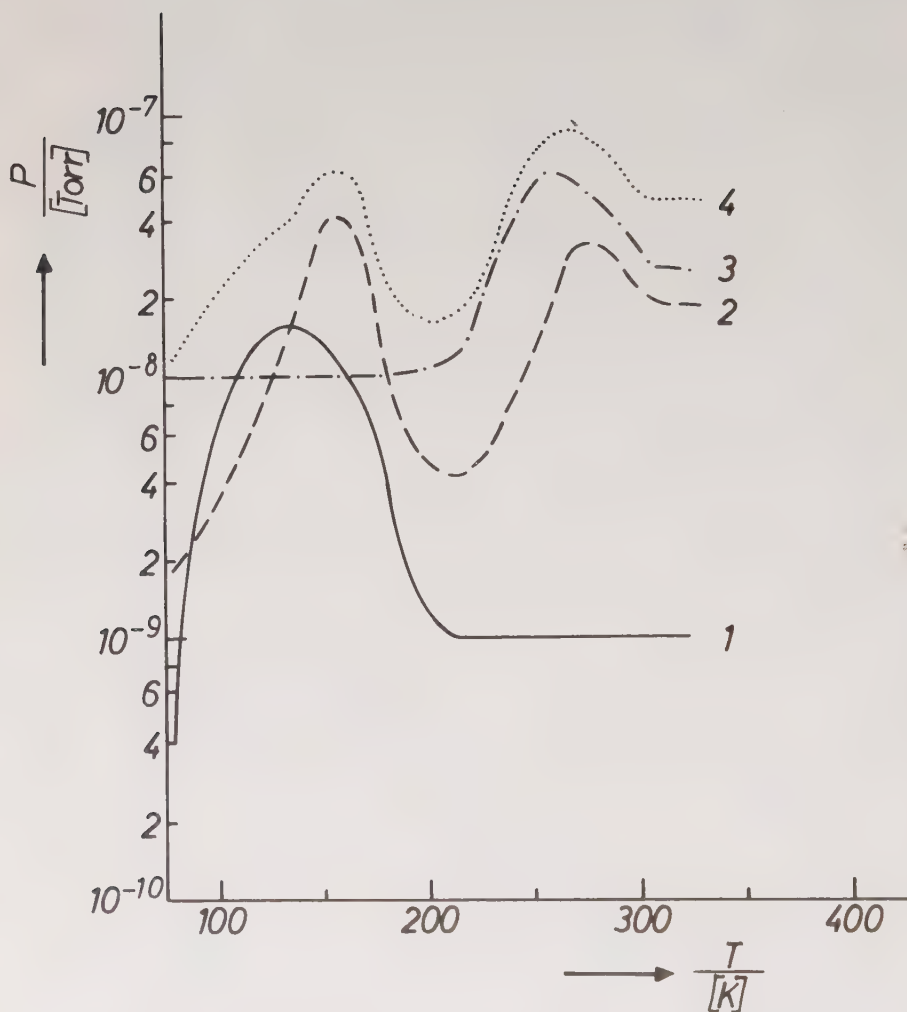


Abb. 12 Desorptionsspektrum nach vollständiger Beladung eines 440 Å dicken Nickelfilms:
 Kurve 1: Argon-Partialdruck
 Kurve 2: Methan-Partialdruck
 Kurve 3: Stickstoff-Partialdruck
 Kurve 4: Summe der Partialdrucke von Ar, CH₄ und N₂

Von besonderem Interesse ist es, diese drei, sich durch die Größe der Aktivierungsenergie für die Desorption unterscheidenden Adsorptionszustände des Wasserstoffs den bereits früher untersuchten Einflüssen der Wasserstoffadsorption auf die physikalischen Eigenschaften des Adsorbens zuzuordnen.

Die Abb. 13 gibt die - auch von anderen Autoren beobachtete - Änderung des elektrischen Widerstandes eines Nickelfilms bei der Wasserstoffadsorption bei 77 K wieder. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß sowohl bei 77 K als auch bei 273 K das Minimum der Widerstandskurve mit der monoatomaren, ihr Maximum mit der halb-atomaren Wasserstoffbelegung zusammenfällt.

Der Nickelfilm wird zunächst bei 77 K bis $\theta = 0,4$ (Pfeil 1 in Abb. 13) mit Wasserstoff belegt. Bei der sich anschließenden Erwärmung (Kurve 1 in Abb. 14a und b) setzt eine merkliche Desorption erst oberhalb von 300 K ein. Man beobachtet ein Desorptionsmaximum bei 380 K. Wie aus Abb. 14b hervorgeht, wird oberhalb 450 K (Endwert der Kurve 1) kein weiterer Wasserstoff mehr desorbiert. Die abgepumpte Menge entspricht der insgesamt adsorbierten.

Deshalb kann derselbe Film bei 77 K erneut mit Wasserstoff beladen werden, jetzt bis $\theta = 1,0$ (Pfeil 2); das heißt genau bis zur monoatomaren Belegung. Die Desorption setzt bereits bei 230 K ein. Die Druckkurve (2) zeigt ein Maximum bei 315 K und eine Schulter bei 375 K. Die insgesamt desorbierte Menge (Kurve 2 in Abb. 14b) entspricht wieder der zugegebenen.

Bei einem dritten Zyklus wird die Belegung bis zu $\theta = 1,2$ erhöht (Pfeil 3), wobei ein Gleichgewichtsdruck von $9 \cdot 10^{-5}$ Torr Wasserstoff auftritt. Der Wasserstoff wird abgepumpt, bis sich ein Druck von $1,4 \cdot 10^{-7}$ Torr einstellt. Die auf dem Film verbliebene Wasserstoffmenge (Pfeil 3') übertrifft ein wenig die beim zweiten Zyklus vorhandene. Kurz nach dem Beginn der Erwärmung tritt bereits bei 90 K ein erstes Druckmaximum auf. Der weitere Druckverlauf entspricht völlig dem beim zweiten Zyklus gefundenen.

Das kleine Maximum bei 125 K in den Kurven 1 und 2 dürfte nach den Ergebnissen aus Abb. 12 auf eine Desorption von Argon zurückzuführen sein. Eine solche Argondesorption läßt sich auch in der Kurve 3 als Schulter nach dem γ_1 -Peak bei 90 K erkennen.

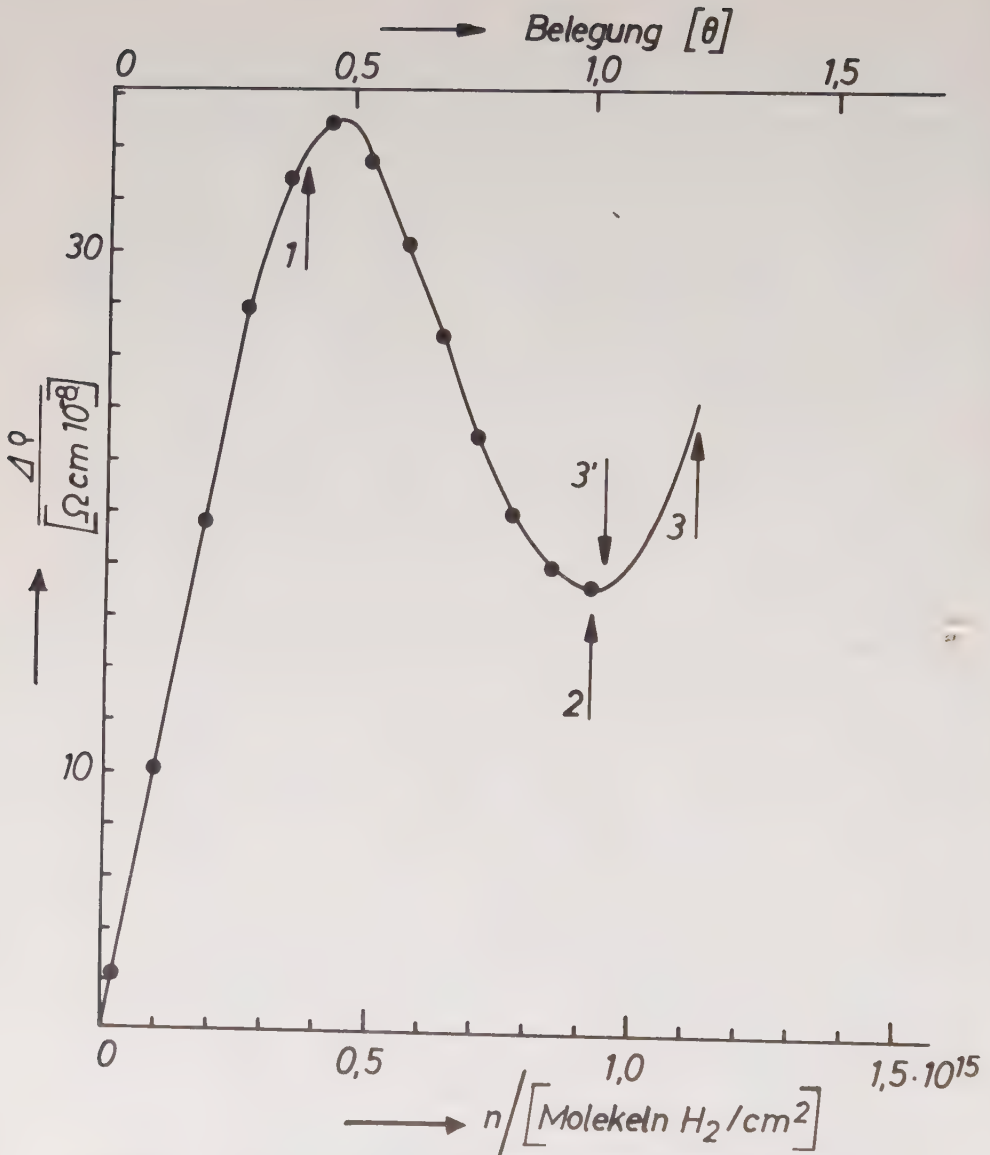


Abb. 13 Änderung des spezifischen Widerstandes ρ eines 75 Å dicken Nickelfilms bei Adsorption von Wasserstoff bei 77 K. Die Pfeile geben an, bis zu welcher Belegung der Film vor der Aufnahme der Desorptionsspektren 1 bis 3 in Abb. 14 mit Wasserstoff belegt wurde.

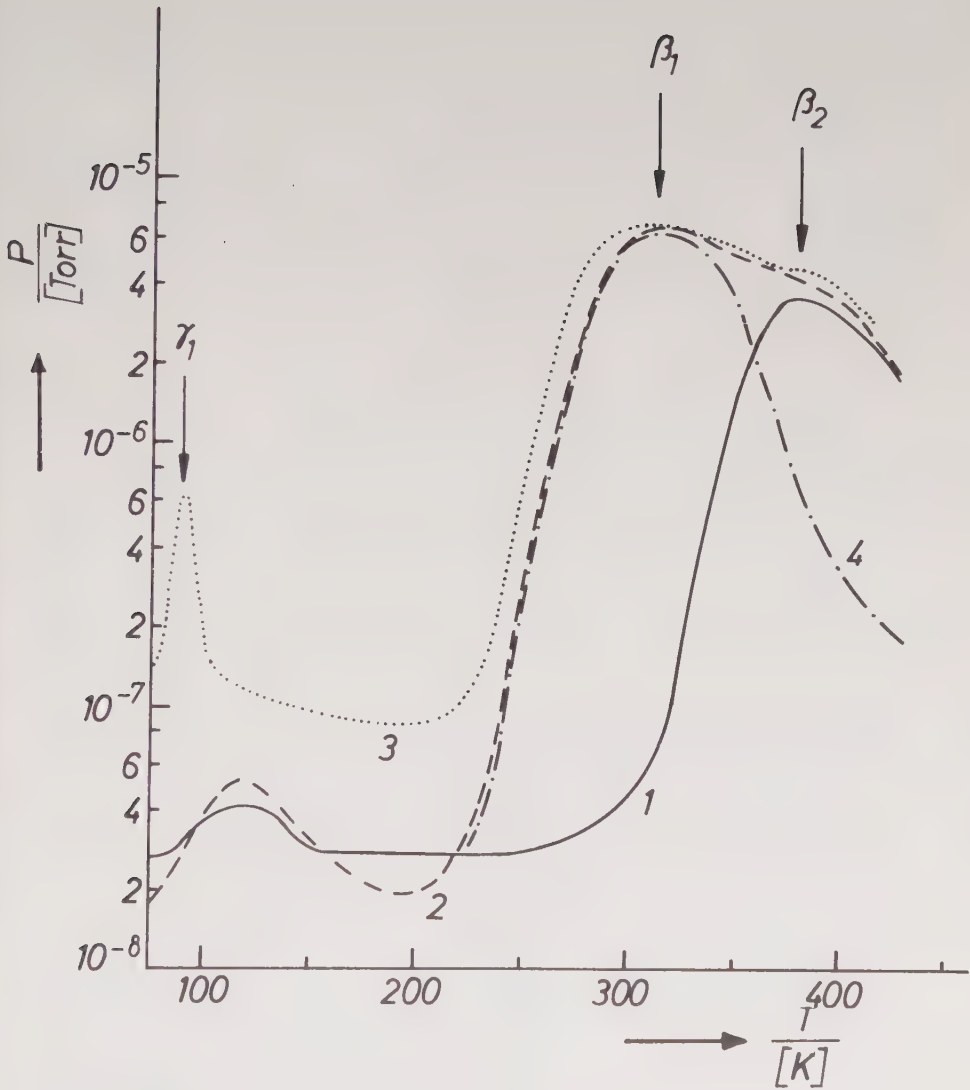


Abb. 14a Desorptionsspektrum nach Belegung eines 75 Å dicken Nickelfilms mit Wasserstoff:

Kurve 1: $\theta = 0,4$; β_2 -Peak

Kurve 2: $\theta = 1,0$; β_2 - und β_1 -Peak

Kurve 3: $\theta = 1,2$; β_2 -, β_1 - und γ_1 -Peak

Kurve 4: Differenz der Kurven 2 und 1, β_1 -Peak
P in Wasserstoffdruck

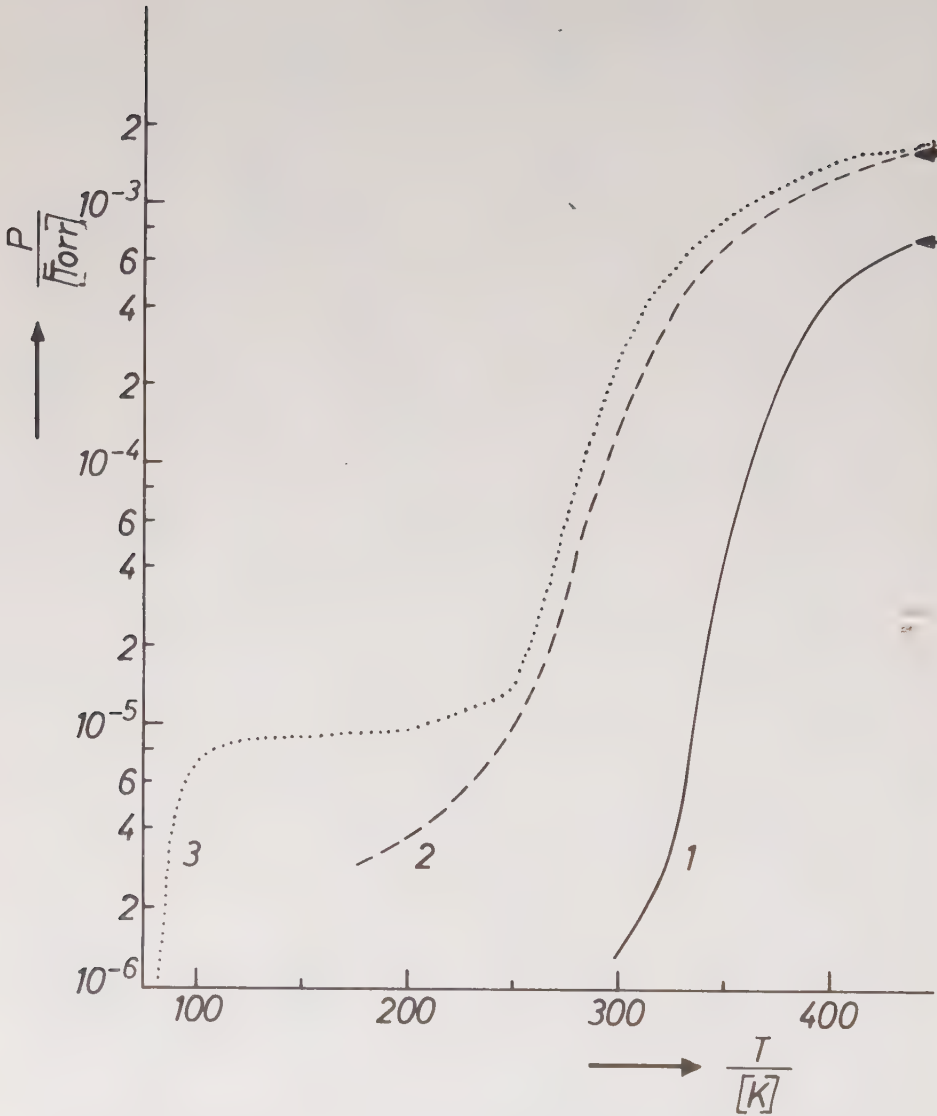


Abb. 14b Druck des bei der Temperatur T abgepumpten Wasserstoffs im Auffangteil (298 K).

Kurve 1: $\theta = 0,4$; Kurve 2: $\theta = 1,0$; Kurve 3: $\theta = 1,2$
 Die waagerechten Pfeile geben an, welcher Druck sich im Auffangteil einstellen muß, wenn der gesamte Wasserstoff abgepumpt ist.

Der Vergleich von Abb. 13 mit Abb. 14 führt zu folgenden Ergebnissen:

1. Unterhalb der halbatomaren Belegung, das heißt in dem Bereich, in dem lediglich eine Zunahme des elektrischen Widerstandes und eine Zunahme des Austrittspotentials (44,45,46) des Nickelfilms zu beobachten sind, macht sich im Desorptionsspektrum nur ein einziges Druckmaximum bemerkbar. Es entspricht der Spezies adsorbierter Wasserstoffs, die die höchste Aktivierungsenergie für die Desorption erfordert. Dieser Wasserstoff weist anfänglich eine Adsorptionswärme von 18 kcal/Mol auf (36).

2. Oberhalb einer monoatomaren Belegung, das heißt in dem Bereich, in dem eine erneute Zunahme des elektrischen Widerstandes auftritt, findet man bei 90 K die bereits bei 110 K vollständig abgeschlossene Desorption von Wasserstoff, der nur eine sehr geringe Aktivierungsenergie für die Desorption erfordert. Seine Adsorptionswärme liegt unter 7 kcal/Mol (47) und spricht für eine Physisorption von Wasserstoffmolekeln. Die von dieser Spezies hervorgerufene Änderung des Austrittspotentials (38,44,45) ist - sogar bezüglich des Vorzeichens - noch Gegenstand lebhafter Diskussionen (38).

3. Der β_2 - und der γ_1 -Peak können definierten Adsorptionszuständen des Wasserstoffs zugeordnet werden. Beim β_1 -Peak bieten sich dagegen zwei Deutungsmöglichkeiten an, die im folgenden diskutiert werden sollen.

a) Man nimmt eine a-priori-Heterogenität der Oberfläche an, das heißt β_1 stellt einen von β_2 unabhängigen Adsorptionszustand des Wasserstoffs dar. In diesem Fall müßte die gestrichelte Kurve 2 in Abb. 14a die Desorption aus dem unveränderten Zustand β_1 mit beinhalten. Da die Pump- und Erwärmungsgeschwindigkeit bei beiden Adsorptions-Desorptions-Zyklen gleich war, müßte die Desorptionskurve für den Zustand β_1 durch Differenzbildung aus Kurve 2 und 1 ermittelt werden können. Die Kurve 4 gibt diese Differenz wieder. Der Gestalt nach könnte sie durchaus der Desorption aus einem definierten Zustand β_1 entsprechen. Dieser Adsorptionszustand sollte dann alleinverantwortlich sein für den beobachteten Widerstandsabfall.

Santelmann (43) findet beim gegenseitigen Austausch von Deuterium und Wasserstoff eine a-priori-Heterogenität. Bei Eluierungsuntersuchungen bei 150 K wird ein nicht austauschbarer Rest von etwa 20 % des zuerst zugegebenen Gases gefunden. Da der Prozentsatz unabhängig von der zuerst zugegebenen Menge Gas ist, muß man annehmen, daß das eluierbare und das nicht eluierbare Chemisorbat nebeneinander entstehen. Röntgenographische (40), elektronenmikroskopische (48) und photoelektrische (49) Untersuchungen haben gezeigt, daß die verwendeten Filme vornehmlich (111)-Ebenen und in geringem Maße (100)-Ebenen in ihrer Oberfläche aufweisen. Es liegt daher nahe, das unterschiedliche Verhalten der beiden Teile des Chemisorbats bei der Fluierung auf einen Einfluß der verschiedenen Kristallflächen des Adsorbens zurückzuführen. Dies bedeutet, daß eine a-priori-Heterogenität vorliegt, die sich durch bestimmte, feste Werte der Bindungsenergie im Adsorbat äußert.

Aus den Desorptionsspektren ist zu schließen, daß der schwächer gebundene β_1 -Zustand erst nach vollständigem Aufbau des β_2 -Zustandes, oberhalb halbatomarer Belegung, entsteht. Die bei den Eluierungsversuchen gefundene energetische Heterogenität der Oberfläche muß also andere Ursachen haben als die aus den Desorptionsspektren zu folgernde.

b) Man nimmt eine induzierte Heterogenität an, das heißt β_1 stellt einen Zustand dar, der sich mit zunehmender Wasserstoffbelegung aus β_2 bildet. Bei monoatomarer Belegung liegt dann nur dieser neue Zustand vor. Man findet anhand der differentiellen Adsorptionswärmen, daß nur bei Temperaturen oberhalb 178 K zwei getrennte chemisorbierte Zustände beobachtet werden können (50). Dies ist etwa die Temperatur, von der an Platzwechselreaktionen möglich sind (43). Es scheint deshalb wahrscheinlich, daß die Spezies, die oberhalb $\theta = 0,5$ gebildet wird, sich aus der Spezies entwickelt, die bis zu $\theta = 0,5$ vorhanden ist, und zwar als Folge einer Strukturumwandlung in der Adsorptionsphase.

Solche Vorgänge wurden durch LEED-Arbeiten (51,52) und durch Messungen mit dem "electronprobe surface"-Massenspektrometer (53,54) auf der (110)-Fläche gefunden. Ähnliche Effekte auf der (100)-Fläche wurden von einigen Autoren (53,54) beobachtet, von anderen (55,56)

nicht. Auf der (111)-Fläche konnten solche Effekte in einer frühen LEED-Arbeit (57) nicht beobachtet werden.

Die Änderung der Elektronenverteilung in der Nachbarschaft eines chemisorbierten Atoms könnte Strukturumwandlungen innerhalb einer Adsorptionsphase bewirken. Grimley (58-60) hat gezeigt, daß diese Elektronenverteilung periodisch ist. Es existiert deshalb eine indirekte Wechselwirkung zwischen den chemisorbierten Partikeln über das Metall. Diese Wechselwirkung kann, abhängig vom gegenseitigen Abstand, eine Abstoßung oder Anziehung bewirken. Eine zusätzliche Anziehung zwischen adsorbierten Teilchen führt zu einer Strukturumwandlung innerhalb der Adsorptionsphase.

Aus dem oben Gesagten kann man schließen, daß für das Auftreten der β_1 - und β_2 -Zustände im Desorptionsspektrum keine "a-priori-Heterogenität" des Adsorbens verantwortlich ist. Vielmehr bewirkt die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen eine induzierte Heterogenität, die das Auftreten der β_1 - und β_2 -Zustände erklärt.

6.2 Vergleich der Adsorptionssysteme Nickel/Wasserstoff und Nickel/Deuterium

Vergleichende Messungen der differentiellen Adsorptionswärme von Wasserstoff und Deuterium auf Nickelfilmen (61,62) zeigen für beide Gase den gleichen Verlauf der Adsorptionswärme mit der Belegung. Die Adsorptionswärme des Deuteriums liegt jedoch um etwa 1 kcal/Mol höher als die des Wasserstoffs.

Auch bei Isotopenaustauschversuchen von Deuterium und Wasserstoff an Nickelfilmen (43) findet man, daß Deuterium ein wenig fester gebunden ist als Wasserstoff. Sonst zeigt sich identisches Verhalten der beiden Gase.

Die Änderung des spezifischen Widerstandes der Nickelfilme bei der Deuteriumadsorption weist bei 273 K exakt den gleichen Verlauf auf wie bei der Wasserstoffadsorption (16). Bei 77 K wurde über ein abweichendes Verhalten des Filmwiderstandes bei mehr als monoatomarer Belegung mit Deuterium im Gegensatz zur Belegung mit Wasserstoff berichtet (16,63). Es konnte kein erneuter Widerstandsanstieg, wie er bei der Wasserstoffadsorption auftritt, nach der

monoatomaren Belegung mit Deuterium gefunden werden. Im Gegensatz dazu wird jedoch in der vorliegenden Arbeit auch in diesem Belegungsbereich kein Unterschied im Widerstandsverhalten bei der Wasserstoff- und der Deuteriumadsorption festgestellt.

Das Desorptionsspektrum des Adsorptionssystems Nickel/Deuterium (42) zeigt denselben Verlauf wie das Desorptionsspektrum des Systems Nickel/Wasserstoff. Beim Vergleich der beiden Spektren ergibt sich, daß die Desorptionsmaxima des Deuteriums etwas zu höheren Temperaturen hin verschoben sind, entsprechend der etwas festeren Bindung des Deuteriums an das Nickel.

Aus den angegebenen Untersuchungen ergibt sich, daß Deuterium, bis auf die geringfügig erhöhte Adsorptionsenergie, das gleiche Adsorptionsverhalten auf Nickelfilmen zeigt wie Wasserstoff.

7. Adsorption und Desorption im System Nickel/Kohlenmonoxid

7.1 Änderung des elektrischen Widerstandes bei der Adsorption von Kohlenmonoxid bei den Meßtemperaturen 77, 273 und 353 K

7.1.1 Meßergebnisse

In Abb. 15, 16 bzw. 17 ist der Verlauf der Widerstandsänderung bei 77, 273 bzw. 353 K für Filme der Dicke 115, 96 bzw. 81 Å in Abhängigkeit von der Belegung mit Kohlenmonoxid, bis zu einem Gleichgewichtsdruck von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ Torr, dargestellt. Die Änderung des spezifischen Widerstandes $\Delta\rho$ ergibt sich dabei als Differenz des spezifischen Widerstandes bei der Belegung n und des spezifischen Widerstandes des unbelegten Films. Die Berechnung des spezifischen Widerstandes wurde dabei nach der von Wenzel (64) angegebenen Formel

$$\rho = - \frac{R \cdot d \cdot \pi}{\int_0^{\gamma} \frac{1}{2}} = R \cdot d \cdot F$$

durchgeführt. γ bedeutet dabei den Winkel (Mittelpunkt Folie - Mittelpunkt Zelle - Folienrand), F den Geometriefaktor der Zelle, d die Filmdicke, ρ den spezifischen Widerstand und R den unter Berücksichtigung der Zuleitungswiderstände mit der Wheatstone'schen Brücke gemessenen Widerstand des Nickelfilms in Ohm.

Charakteristisch für diese Widerstandskurven ist, unabhängig von der Temperatur, ein nahezu linearer Anstieg bei kleinen Belegungen, der auch schon von anderen Autoren gefunden wurde (65,66, 67,68,69). Bei höheren Belegungen steigt der Widerstand schwächer als linear mit der Belegung an; bei 77 und 273 K durchläuft er schließlich ein Maximum. Bei 273 K wurde letzteres Verhalten bislang nur von Wißmann (68) beschrieben, während andere Autoren (65,66,67,69) nur einen Übergang in einen Sättigungswert bei hoher Belegung feststellen konnten. Dagegen fanden die meisten Autoren (65,66,68) bei einer Meßtemperatur von 77 K bei der Kohlenmonoxid-adsorption einen Maximalwert des Widerstandes mit einem anschließenden Abfall. Eine erneute Zunahme des Widerstandes nach Durchlaufen eines Minimums bei hoher Belegung, wie sie aus Abb. 15 für eine Meßtemperatur von 77 K hervorgeht, ist bis jetzt in der Literatur noch nicht beschrieben worden.

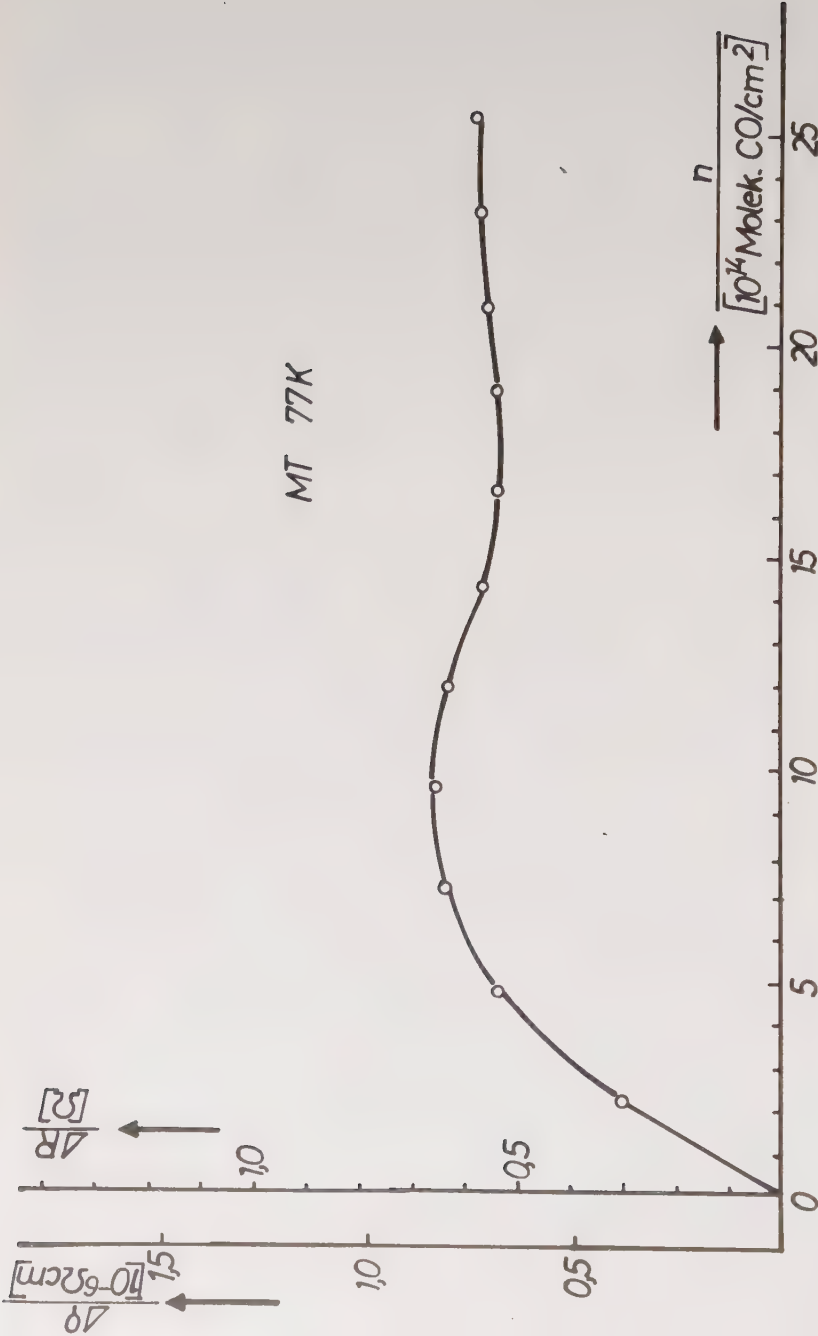


Abb. 15 Widerstandsverhalten eines bei 373 K getemperter Nickelfilms von 115 Å Dicke in Abhängigkeit von der Belegung mit Kohlenmonoxid bei 77 K

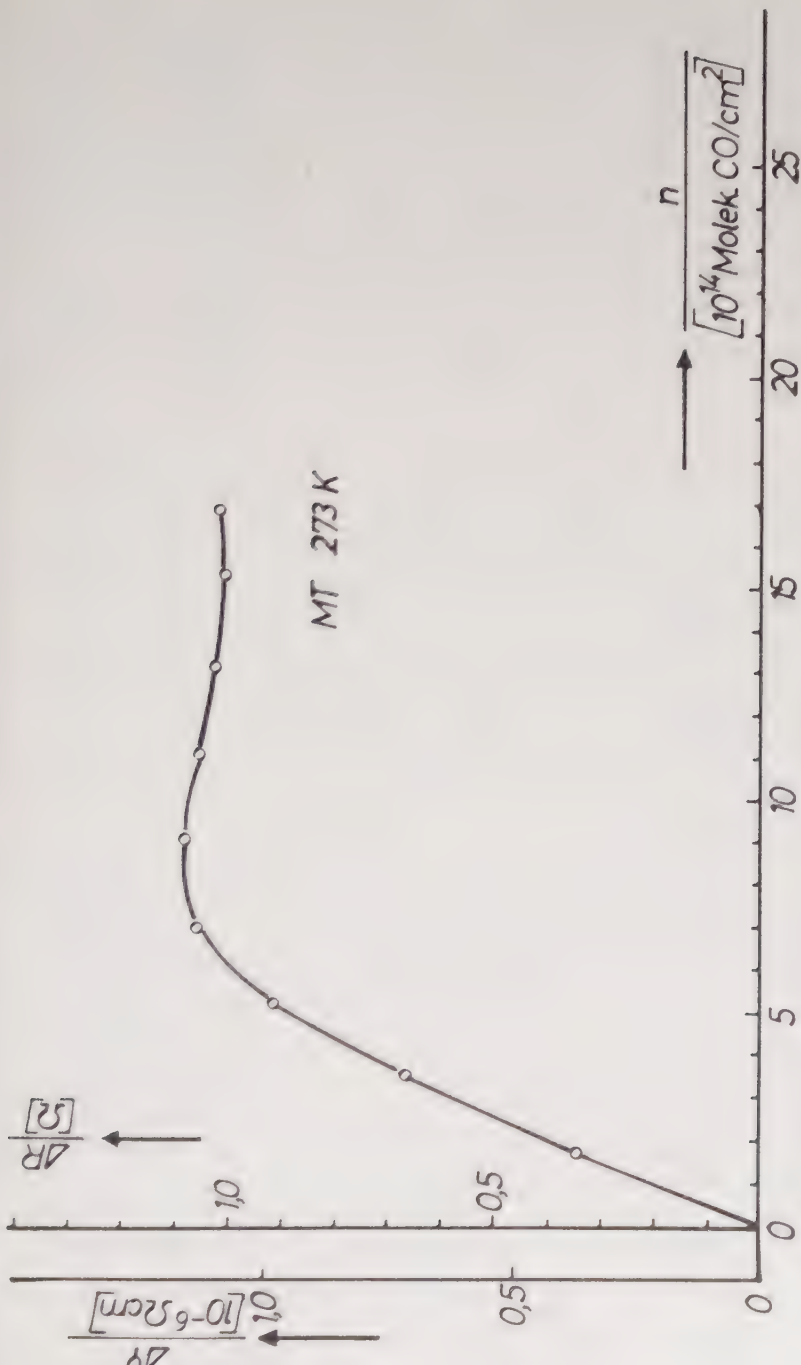


Abb. 16 Widerstandsverhalten eines bei 373 K getemperten Nickelfilms von 96 Å Dicke in Abhängigkeit von der Belegung mit Kohlenmonoxid bei 273 K

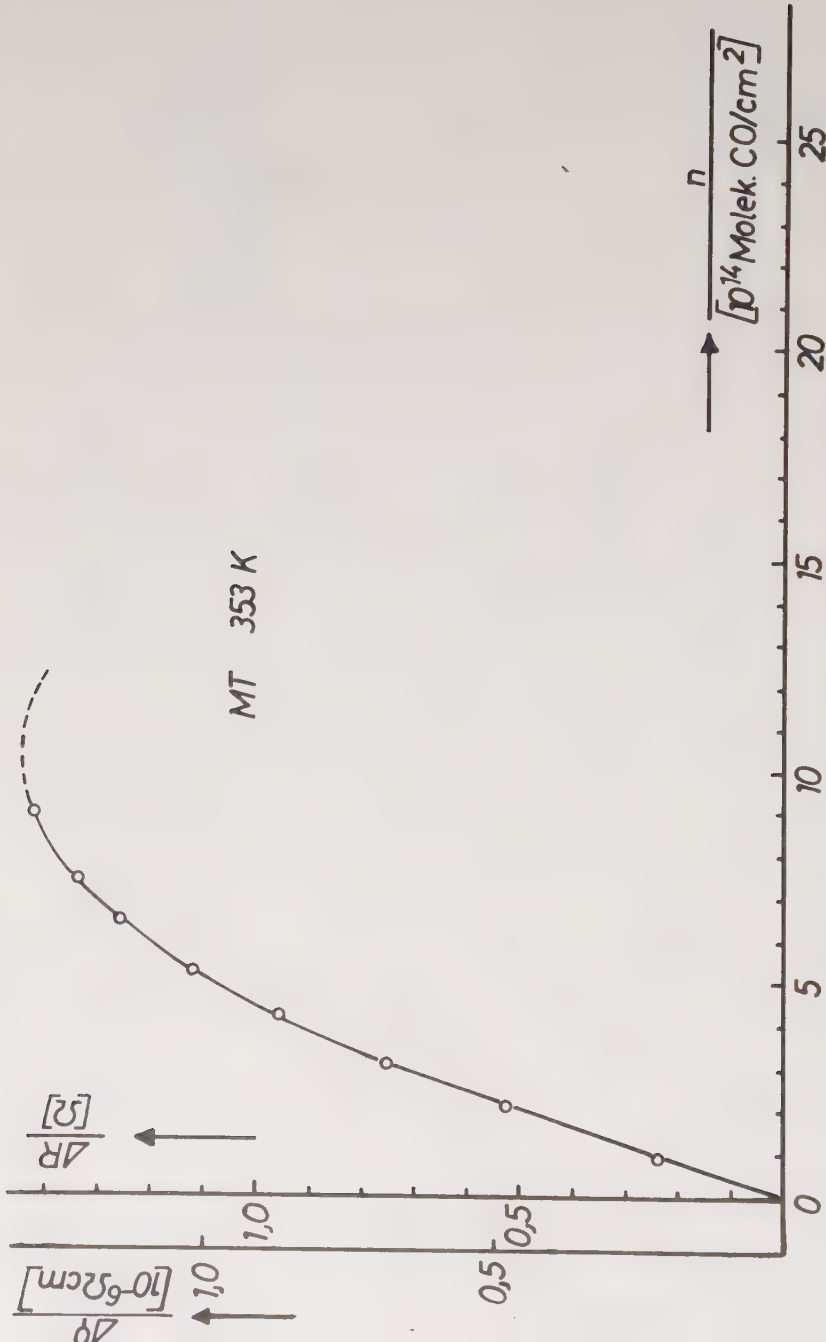


Abb. 17 Widerstandsverhalten eines bei 373 K getemperten Nickelfilms von 81 Å Dicke in Abhängigkeit von der Belegung mit Kohlenmonoxid bei 353 K. Die gestrichelte Kurve ist extrapoliert.

Die Unterschiede gegenüber den Ergebnissen der anderen Autoren sind möglicherweise auf die in der vorliegenden Arbeit verbesserten Vakuumbedingungen und auf die erhöhte Temperungstemperatur der Nickelfilme zurückzuführen - in der Literatur (64,65,67,69) wird über Ergebnisse an Filmen berichtet, die bei 333 bzw. 343 K getempert worden waren, während bei den in diesem Kapitel behandelten Filmen die Temperungstemperatur immer 373 K beträgt.

Aus den Widerstandskurven kann man unter Heranziehen des Gleichgewichtsdruckes Rückschlüsse auf die Aufnahmekapazität der Nickelfilme für Kohlenmonoxid bei den verschiedenen Meßtemperaturen ziehen. Darauf wird jedoch im Kapitel 7.3 näher eingegangen werden.

7.1.2 Diskussion

Die in den Abb. 15, 16 und 17 gezeigten Widerstandsmeßkurven zeigen zwei charakteristische Größen:

- a) Bei niedrigen Belegungen n erfolgt der Anstieg in erster Näherung proportional zu n . Das Steigungsmaß wird dabei durch die Größe $d(\Delta\rho)/dn|_{n \rightarrow 0}$ festgelegt.
- b) Bei höheren Belegungen n erreichen sie einen bestimmten Maximalwert $\Delta\rho_{\max}$ - bei der Meßtemperatur 353 K wird dieser Wert durch Extrapolation ermittelt (gestrichelte Kurve in Abb. 17).

Diese Befunde deutet Wißmann durch die Annahme einer Streuung der Leitungselektronen an den Adsorbatmolekeln (68).

Als erstes sei der lineare Verlauf der Widerstandskurven bei niedriger Belegung betrachtet. Nimmt man ein freies Elektronengas und kleine Adsorbatkonzentrationen an, so soll für den zusätzlichen Widerstand gelten (70,71)

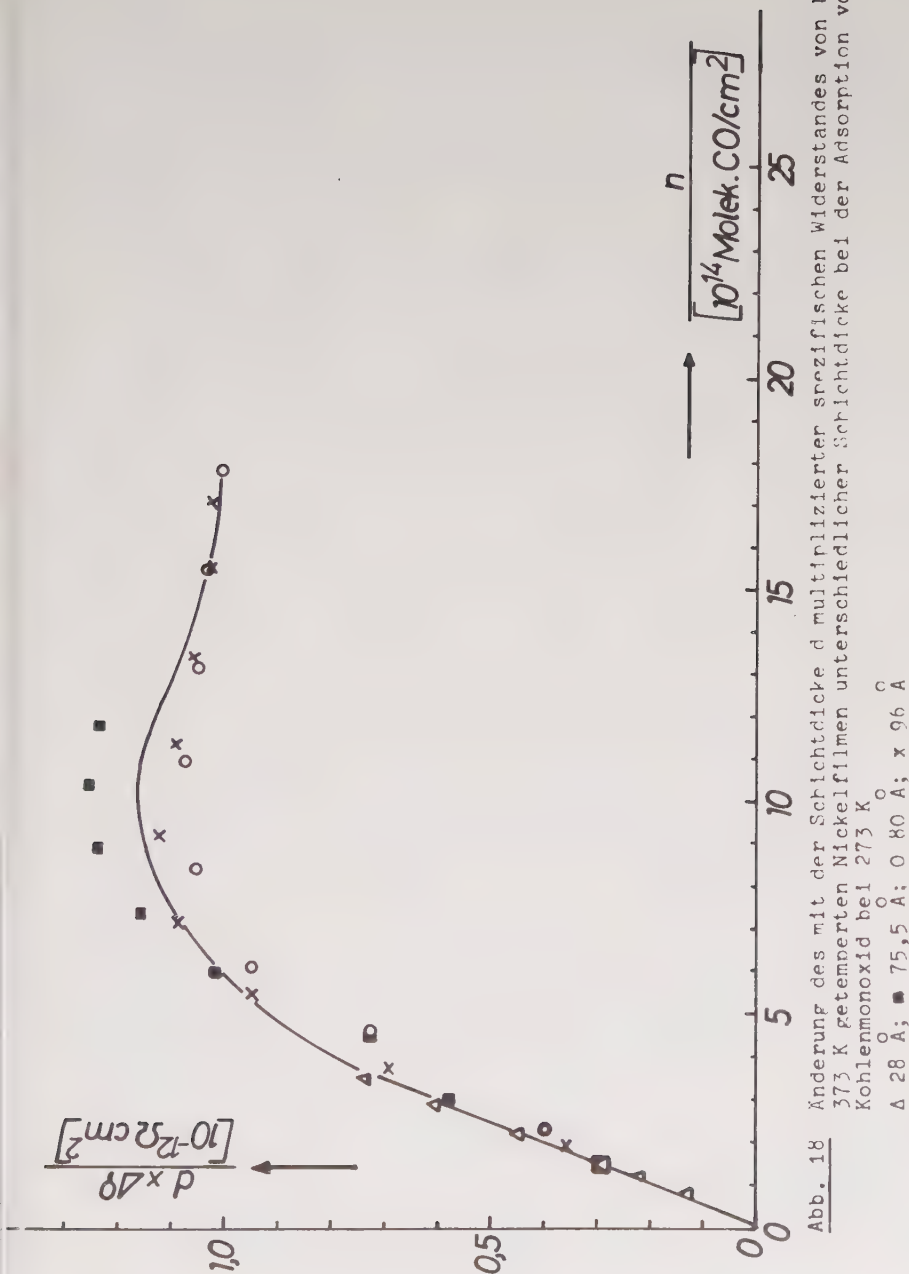
$$\Delta\rho = \rho_0 \cdot l_0 \cdot A \cdot \frac{n}{d} \quad (1)$$

ρ_0 bedeutet dabei den spezifischen Widerstand des kompakten Materials mit gleicher Störstellendichte, l_0 die entsprechende mittlere freie Weglänge, A den effektiven Streuquerschnitt und d die Schichtdicke des Films. n/d ist die Konzentration der adsorbierten Teilchen

pro Volumeneinheit des Metallfilms. Um die Richtigkeit von Gl. (1) in bezug auf die Belegungs- und Schichtdickenabhängigkeit zu prüfen, wird in Abb. 18 $d \cdot \Delta\rho$ gegen die Belegung n mit Kohlenmonoxid für Filme unterschiedlicher Schichtdicke bei der Meßtemperatur 273 K aufgetragen. Man sieht, daß bei kleinen Belegungen n die Proportionalität zwischen $\Delta\rho$ und $\frac{n}{d}$ im Schichtdickenbereich von 28 bis 96 Å⁰ sehr gut erfüllt ist. Das Steigungsmaß ist für alle Schichtdicken gleich groß, wie es von Gl. (1) gefordert wird.

Wißmann (68) und Wedler und Fouad (65) berichten über den Einfluß der Meßtemperatur auf die Steigung der Kurve $d \cdot \Delta\rho$ gegen die Belegung. Wißmann findet, daß die Widerstandserhöhung nach der Adsorption von Kohlenmonoxid auf bei 290 K getemperten Nickelfilmen bei 273 K um den Faktor 2,5 höher liegt als bei 77 K. Geringere Abweichungen fanden Wedler und Fouad bei Filmen mit der Temperungstemperatur 343 K. Beide Ergebnisse bedeuten, daß der Streuquerschnitt A temperaturabhängig ist.

In Abb. 19 sind die $d \cdot \Delta\rho$ -Werte für bei 373 K getemperte Nickelfilme gegen die Belegung mit Kohlenmonoxid bei 77, 273 und 353 K aufgetragen. Man erkennt anhand der Zeichnung, daß die Steigung der Kurve bei niedriger Belegung mit Kohlenmonoxid unabhängig von der Meßtemperatur ist, was eine Temperaturunabhängigkeit von A bedeutet. Es ist wahrscheinlich, daß die erhöhte Temperungstemperatur für das abweichende Ergebnis verantwortlich ist. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt man, wenn man die Streukonstante für die Streuung der Leitungselektronen an den Kristallitgrenzen des unbelegten Films bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit untersucht. Reichenberger, Wedler, Wenzel, Wißmann und Wölfling (72) wiesen nach, daß diese Konstante für Temperungstemperaturen bis 373 K einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt, bei 373 K jedoch dem Wert Null zustrebt. Die Unabhängigkeit der Widerstandserhöhung von der Meßtemperatur steht in Übereinstimmung mit der Matthiessenschen Regel, wonach der sogenannte Restwiderstand, der durch die Streuung an Gitterfehlern und Fremdatomen verursacht wird, temperaturunabhängig angenommen wird. Für den Fall der Adsorption heißt dies, daß der durch die adsorbierten Teilchen hervorgerufene Streuwiderstand unabhängig von der Meßtemperatur ist.



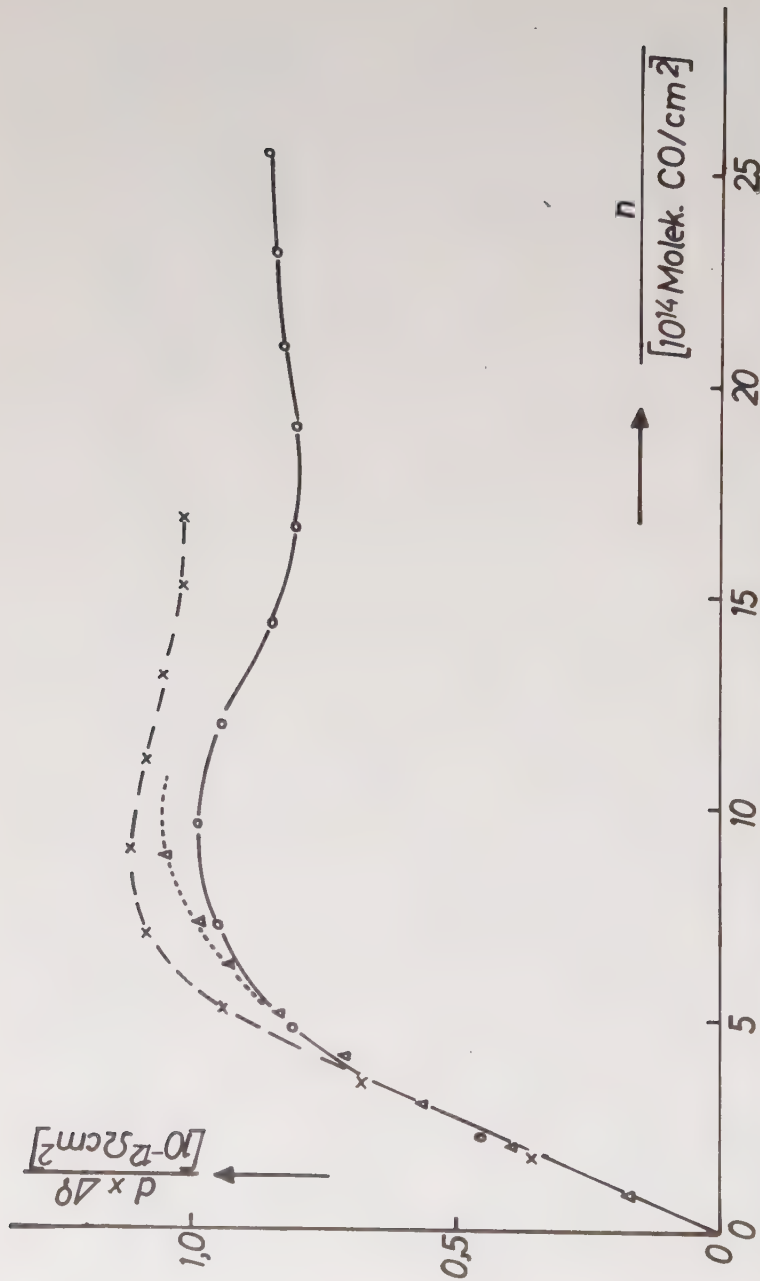


Abb. 19 Änderung des mit der Schichtdicke d multiplizierten spezifischen Widerstandes von bei 373 K getemperten Nickelfilmen unterschiedlicher Schichtdicke bei der Kohlenmonoxidadsorption bei den Meßtemperaturen 77, 273 und 353 K
 O MT 77 K, 115 Å; x MT 273 K, 96 Å; Δ MT 353 K, 81 Å

In Tabelle 2 werden die gefundenen Anfangssteigungen mit Literaturwerten verglichen. In der Größenordnung stimmen die Werte überein, die auftretenden Unterschiede sind wahrscheinlich auf die Unsicherheit bei der Bestimmung des Geometriefaktors F von Kugelzellen zurückzuführen, wie bereits früher (65) direkt nachgewiesen wurde.

Tab. 2: Vergleich der Anfangssteigung der Widerstandskurven von Nickelfilmen bei der Belegung mit Kohlenmonoxid

Autor Zitat	Schicht- dicke $d/[\text{\AA}]$	Temperungs- temperatur $TT/[\text{K}]$	Meß- temperatur $MT/[\text{K}]$	$\frac{d \cdot d(\Delta\rho)}{dn} _{n \rightarrow 0}$ $[10^{-27} \Omega \text{cm}^4 / \text{Molekül CO}]$
eigene Arbeit	28...115	373	77,273,353	1,9
(68)	220	290	77	0,65
(68)	250	290	273	1,7
(67)	100	343	273	2,4
(71)	100	343	273	3,1
(65)	100	343	273	3,3
(69)	79...114	333	273	1,63

Für einen Vergleich mit Legierungen ist die Größe der Widerstandsänderung pro Prozent chemisorbierten Gases bezogen auf den ganzen Film von Interesse:

$$\Delta\rho/\text{Molekül \% CO} = d \cdot d(\Delta\rho)/dn|_{n \rightarrow 0} \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\rho_{N1}' \cdot N_L}{M_{N1}}$$

$d \cdot d(\Delta\rho)/dn|_{n \rightarrow 0}$ entspricht dabei der Widerstandsänderung, wenn ein Kohlenmonoxidmolekül pro cm^3 Nickel adsorbiert wird. ρ_{N1}' ist die Dichte vom Nickel, M_{N1} das Atomgewicht vom Nickel und N_L die Loschmidt'sche Zahl. Mit dem gefundenen Wert von

$$d \cdot d(\Delta\rho)/dn|_{n \rightarrow 0} = 1,9 \cdot 10^{-27} \frac{\Omega \text{cm}^4}{\text{Molekül CO}}$$

ergibt sich

$$\Delta\rho/\text{Molekül \% CO} = 1,75 \mu\Omega\text{cm}/\text{Molekül \% CO}.$$

Bei binären Legierungen des Nickels findet man Werte von vergleichbarer Größe, zum Beispiel für Kupfer in Nickel (73):

$$\Delta\rho = 1 \mu\Omega\text{cm}/\text{Atom \% Cu}.$$

Als zweite charakteristische Größe der Widerstandskurven wird die bei höherer Belegung mit Kohlenmonoxid auftretende maximale Widerstandsänderung betrachtet. Auch dieser Befund wird mit der Streuung der Leitungselektronen an den Adsorbatmolekeln gedeutet (68). Geht man davon aus, daß die Leitungselektronen in reinen unbelegten Filmen an der Filmoberfläche weitgehend spiegelnd reflektiert werden und die Schichtdickenabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit der Filme nur von der Kristallgrenzenstreuung abhängt, so kann man die durch Gasbelagerung festgestellte Widerstandserhöhung als Streueffekt deuten. Die adsorbierte Molekel bildet ein neues Streuzentrum an der Oberfläche, analog dem Zulegieren von Fremdatomen im Inneren eines Metalls. Nimmt man also an, daß durch die Gasadsorption lediglich eine Abnahme des Anteils p der spiegelnd reflektierten Leitungselektronen bewirkt wird, so berechnet sich die Widerstandserhöhung $\Delta\rho(n)$ durch Gasadsorption zu (68)

$$\Delta\rho(n) = -\frac{3}{8} \cdot \frac{\rho_0 \cdot l_0}{d} \cdot \Delta p(n).$$

Der Wert von p liegt zwischen null und eins, somit kann $\Delta\rho(n)$ nur einen durch $\Delta\rho(n)_{\max}$ vorgegebenen Maximalwert annehmen. Da die Streuung am Übergang Film-Glasunterlage unbeeinflusst bleibt, ist $\Delta p_{\max} = -0,5$. Die maximale Widerstandserhöhung $\Delta\rho_{\max}$ ergibt sich zu

$$\Delta\rho_{\max} = \frac{3}{16} \cdot \frac{\rho_0 \cdot l_0}{d} \quad (2)$$

Der Wert von $\rho_0 \cdot l_0$ für Nickel ist in der Literatur unter Annahme eines freien Elektronengases angegeben (74):

$$\rho_0 \cdot l_0 = 7,5 \cdot 10^{-12} \Omega\text{cm}^2.$$

Mit diesem Wert ergibt sich theoretisch $\Delta\rho_{\max}$ zu

$$d \cdot \Delta\rho_{\max} = 1,40 \cdot 10^{-12} \Omega\text{cm}^2.$$

In Tabelle 3 sind die aus den Abb. 18 und 19 entnommenen $\Delta\rho_{\max}$ -Werte und einige Literaturwerte dargestellt; sie liegen tatsächlich in der Nähe des berechneten Wertes. Sowohl aus Abb. 18, als auch

anhand von Tabelle 3 erkennt man, daß keine merkliche Meßtemperaturabhängigkeit des $\Delta\rho_{\max}$ -Wertes festzustellen ist. Dieses Ergebnis wurde bereits von Wißmann (68) bei den Meßtemperaturen 273 und 77 K gefunden.

Tab. 3: Maximalwert der Widerstandserhöhung von Nickelfilmen bei der Belegung mit Kohlenmonoxid

	Schicht- dicke $d/[\text{\AA}]$	Temperungs- temperatur $TT/[K]$	Meß- temperatur $MT/[K]$	$\frac{d \cdot \Delta\rho_{\max}}{[10^{-12} \Omega \text{cm}^2]}$
Abb. 18	ca. 85	373	273	1,17
Abb. 19	115	373	77	0,995
Abb. 19	96	373	273	1,12
Abb. 19	81	373	353	1,06
Zitat (65)	100	343	273	1,35
Zitat (68)	100	373	77	1,25
berechnet nach Gl.(2)	-	-	-	1,4

7.2 Änderung des Oberflächenpotentials von Nickelfilmen bei der Adsorption von Kohlenmonoxid bei den Meßtemperaturen 77 und 273 K

Meßergebnisse und ihre Deutung

In Abb. 20 ist die Änderung des Oberflächenpotentials, das heißt der negative Wert der Änderung des Austrittspotentials $\Delta\phi$, von zwei Nickelfilmen mit etwa 100 Å Dicke in Abhängigkeit von der Belegung mit Kohlenmonoxid bei 77 und 273 K dargestellt. Das Oberflächenpotential wurde dabei solange verfolgt, als der Gleichgewichtsdruck in der Meßzelle kleiner als $1 \cdot 10^{-6}$ Torr war, um eine Verfälschung der Meßergebnisse infolge von Disproportionierung und Atomisierung der Gasteilchen durch die glühende Kathode zu vermeiden.

Bei der Kohlenmonoxidadsorption auf Nickelfilmen tritt eine Abnahme des Oberflächenpotentials ein. Man muß daraus schließen, daß die bei der Kohlenmonoxidchemisorption auftretende Dipolschicht negativ zum Vakuum hin geladen ist.

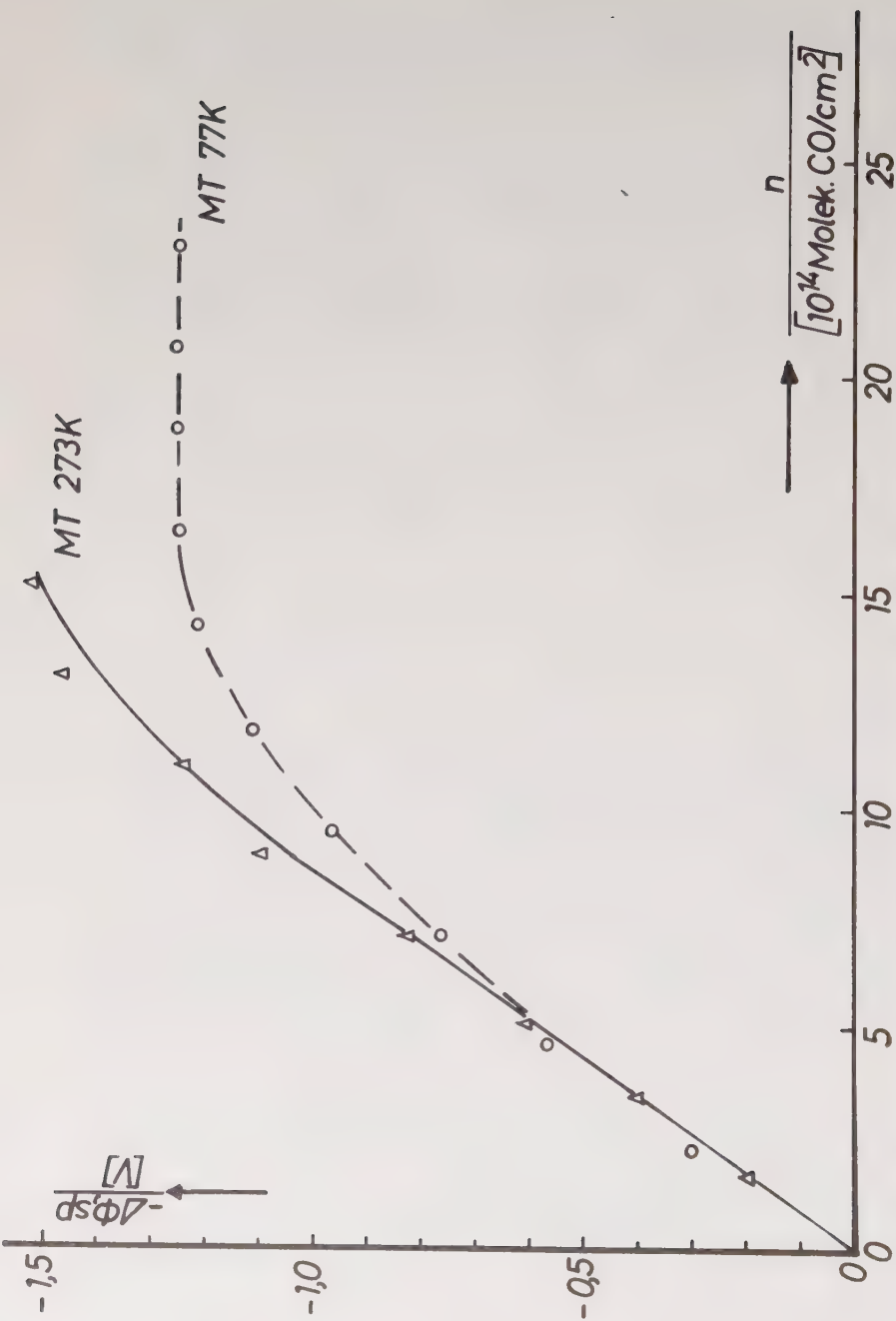


Abb. 20 Änderung des Oberflächenpotentials bzw. des negativen Austrittspotentials bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf ca. 100 Å dicken Nickelfilmen bei 77 und 273 K

Die Meßkurven lassen sich unabhängig von der Meßtemperatur in drei charakteristische Bereiche einteilen.

1. Bei niedriger Belegung n sinkt das Oberflächenpotential proportional zu n , und zwar bis zu einer Belegung von etwa $9 \cdot 10^{14}$ Molekülen Kohlenmonoxid/cm². Bei dieser Beladung liegt auch etwa die maximale Widerstandsänderung der Nickelfilme bei der Kohlenmonoxid-Adsorption (vgl. Abb. 15 u. 16). Die Anfangssteigung $d(\Delta\phi)/dn|_{n \rightarrow 0}$ ist unabhängig von der Meßtemperatur und hat den Betrag

$$\frac{d(\Delta\phi)}{dn} \Big|_{n \rightarrow 0} = -1,14 \cdot 10^{-15} \frac{V_{cm} + 2}{\text{Molekül CO}}$$

Man kann aus dem linearen Abfall schließen, daß sich die Kohlenmonoxid-Moleküle bei der Adsorption auf der Oberfläche bei niedriger Belegung gegenseitig nicht beeinflussen.

2. Oberhalb einer Belegung von etwa $9 \cdot 10^{14}$ Molekeln Kohlenmonoxid/cm² - bei der MT 77 K etwas früher - sinkt das Oberflächenpotential schwächer als linear mit der Belegung n . Dies deutet darauf hin, daß jetzt eine gegenseitige Beeinflussung der Adsorbatmoleküle auftritt. Sie kann entweder direkt durch abstoßende Kräfte, durch eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den gebildeten Dipolen (gegenseitige Depolarisation) oder indirekt über das Metall durch eine Änderung der Elektronenverteilung in der Nähe der adsorbierten Molekel bei zunehmender Belegung erfolgen (75).

3. Schließlich geht die Änderung des Oberflächenpotentials bei einer Belegung von etwa $17 \cdot 10^{14}$ Molekeln Kohlenmonoxid/cm² in einen Sättigungswert über. Aus Abb. 15 und 16 erkennt man, daß bei dieser Beladung die Widerstandsänderung infolge Kohlenmonoxid-Adsorption gerade ihr Minimum erreicht hat. Bei 273 K beträgt der Gleichgewichtsdruck hier bereits $1 \cdot 10^{-6}$ Torr, so daß Messungen bei höherer Belegung nicht mehr durchgeführt werden konnten. Bei 77 K kann das Oberflächenpotential noch weiter verfolgt werden; man sieht, daß $\Delta\phi$ unabhängig von der Belegung ist. In diesem Belegungsbereich steigt der Filmwiderstand erneut an (vgl. Abb. 15). Es könnte sich hier um eine Physisorption handeln, bei der das dem Kohlenmonoxid eigene Dipolmoment gerade kompensiert wird.

Die gefundenen Maximalwerte $-\Delta\phi_{\max}$ der Oberflächenpotential-

Änderung sind zusammen mit Literaturwerten in Tabelle 4 aufgezeigt. Man findet gute Übereinstimmung.

Tab. 4: Maximalwert der Oberflächenpotentialänderung von Nickelfilmen bei der Belegung mit Kohlenmonoxid

Literatur-Zitat	(76)	(77)	(78)	(79)	(14)	diese Arbeit	diese Arbeit
$\frac{MT}{K}$	77	90	77	77	90	273	77
$\frac{-\Delta\phi_{\max}}{V}$	-1,445	-1,40	-1,35	-1,2... -1,35	-1,33	-1,50	-1,26

7.3 Desorptionsspektren im System Nickel/Kohlenmonoxid

Im System Nickel/Wasserstoff hat sich die Untersuchung der thermischen Desorption bei der Aufklärung der Adsorptionszustände sehr bewährt (vgl. Abschnitt 6). Diese Methode soll deshalb auch auf das System Nickel/Kohlenmonoxid angewandt werden.

Im Gegensatz zum System Nickel/Wasserstoff werden die Desorptionsspektren nur an der in Abschnitt 2 beschriebenen Apparatur durchgeführt, da ein verbesserter Kontakt zwischen der Meßzelle und den Thermoelementen eine genügend genaue Temperaturmessung erlaubt.

Zusätzlich zu den in Abschnitt 6 aufgeführten Meßgrößen kann jetzt noch die Änderung des Oberflächenpotentials für einen Vergleich herangezogen werden (Abschnitt 7.2).

7.3.1 Meßergebnisse und ihre Diskussion

Bei den Desorptionsspektren im System Nickel/Wasserstoff hat sich gezeigt, daß Adsorptionszustände des Wasserstoffs vorgetäuscht werden können, wenn andere Gase selbst in nur geringer Konzentration adsorbiert sind. Es war deshalb notwendig, die Gesamtdruckmessung durch quantitative Partialdruckanalysen zu ergänzen. Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse im System Nickel/Kohlenmonoxid.

In Abb. 21 ist das Desorptionsspektrum eines bei 77 K mit $19 \cdot 10^{14}$ Molekeln Kohlenmonoxid/cm² belegten Nickelfilms aufgezeichnet.

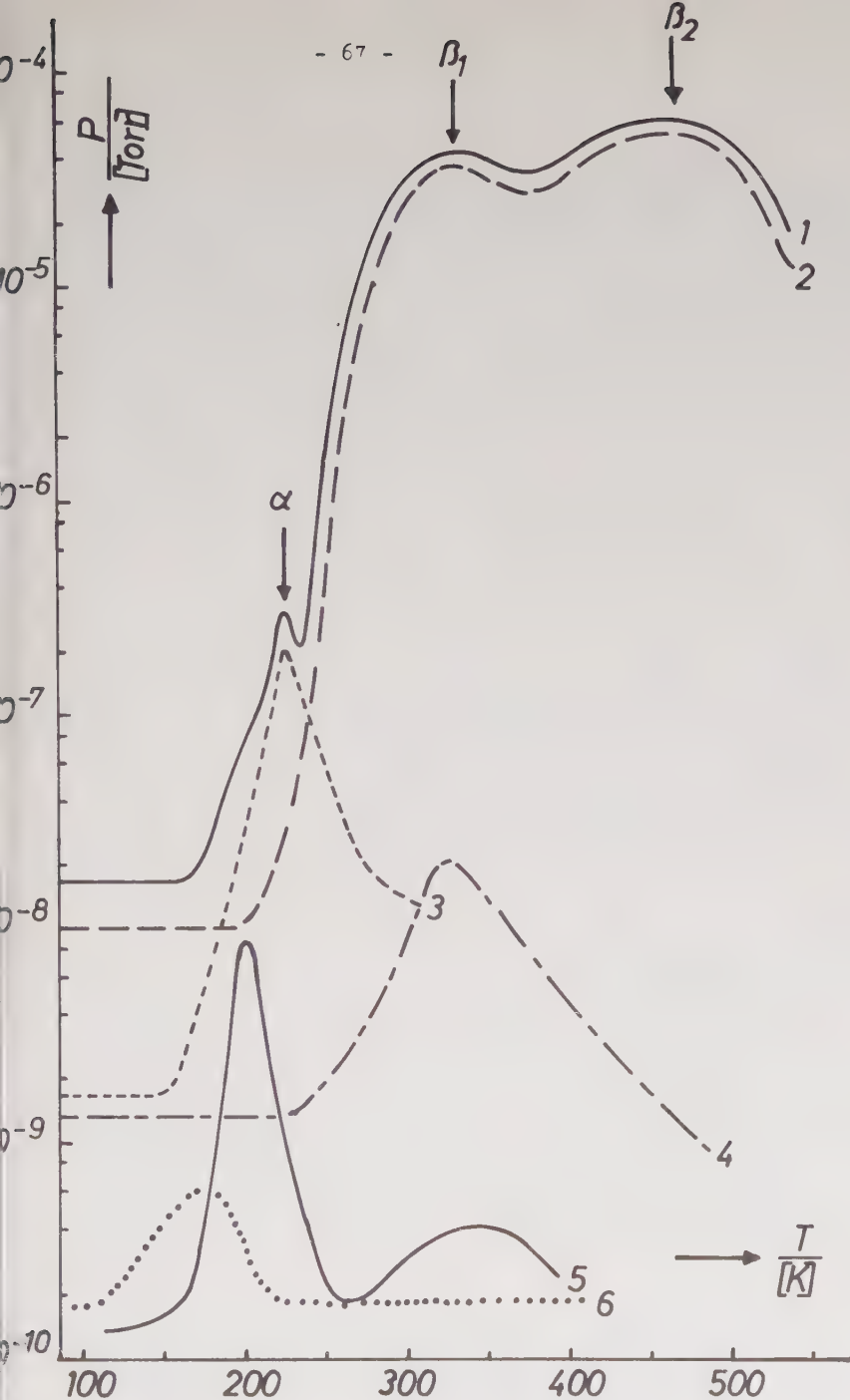


Abb. 21 Desorptionspektrum nach Belegung eines Wickelfilms mit Kohlenmonoxid bis $\Theta = 1,05$ bei 77 K: Kurve 1: Gesamt-
druck, Kurve 2: CO-Partialdruck, Kurve 3: N_2 -Partial-
druck, Kurve 4: H_2 -Partialdruck, Kurve 5: CH_4 -
Partialdruck, Kurve 6: C_2H_6 -Partialdruck.

net. Kurve 1 stellt dabei den mit dem Ionisationsmanometer gemessenen Gesamtdruck dar. Es zeigen sich drei Druckmaxima, die in Analogie zum Wasserstoffdesorptionsspektrum mit α , β_1 und β_2 bezeichnet werden. An der Tieftemperaturseite des α -Peaks erkennt man zusätzlich noch eine Schulter. Kurve 2 stellt den Kohlenmonoxidpartialdruck dar. Man findet, daß nur der β_1 - und β_2 -Peak bei 330 bzw. 460 K durch eine Kohlenmonoxiddesorption entstehen. Der α -Peak bei 220 K wird dagegen durch Stickstoffdesorption - Kurve 3 in Abb. 21 - gebildet⁺⁾ . Die Schulter bei 200 K wird durch Methan- und Argondesorption - Kurve 5 und 6 in Abb. 21 - hervorgerufen. Der Anstieg des Wasserstoffpartialdrucks - Kurve 4 in Abb. 21 - ist zu gering, um sich im Gesamtdruck bemerkbar zu machen. Man sieht, daß analog zum Wasserstoff durch geringfügige Verunreinigungen - die gesamte desorbierte Menge an anderen Gasen (Stickstoff, Wasserstoff, Argon und Methan) beträgt etwa 1 % der gesamten desorbierten Kohlenmonoxidge menge - zusätzliche Sorptionszustände des Kohlenmonoxids auf Nickel vorgetäuscht werden. Argon und Stickstoff dürften dabei von der Herstellung im spektralreinen Nickel enthalten gewesen und beim Aufdampfen vom Film gegettert worden sein. Die geringen Mengen Wasserstoff und Methan gelangten bei der Herstellung des Kohlenmonoxids in die Ampullen (s. Abschnitt 4) und wurden so bei der Belegung des Films zusammen mit dem Kohlenmonoxid adsorbiert.

In den folgenden Desorptionsspektren ist nur noch der Kohlenmonoxidpartialdruck aufgetragen.

Es ist von besonderem Interesse, eine Beziehung zwischen den Adsorptionszuständen des Kohlenmonoxids - die unterschiedliche Aktivierungsenergie der Desorption besitzen - und anderen Adsorptionseffekten, wie zum Beispiel Adsorptionswärmen (69), Änderungen des Austrittspotentials oder des elektrischen Widerstandes der Filme herzustellen. Da sich der Widerstand in ganz charakteristischer Weise mit der Belegung ändert, sind Widerstandsmessungen in besonderem Maße geeignet, die Verbindung zwischen den Ergebnissen

⁺⁾ Eine quantitative Bestimmung von Stickstoff neben Kohlenmonoxid ist mit hinreichender Genauigkeit nur so lange möglich, als der Partialdruck des Kohlenmonoxids den des Stickstoffs nicht um Größenordnungen übertrifft. Aus diesem Grunde wird Kurve 3 in Abb. 21 bei 300 K abgebrochen.

unterschiedlicher Methoden herzustellen. Deshalb ist in Abb. 22 zunächst noch einmal die Änderung des spezifischen Widerstandes eines Nickelfilms bei der Belegung mit Kohlenmonoxid bei 77 K wiedergegeben. Als Belegung ist dabei nicht nur die Zahl der pro cm^2 Makrooberfläche adsorbierten Kohlenmonoxid-Molekeln, sondern auch die auf die Monoschicht bezogene Belegung θ angegeben. Als monoatomare Belegung wurde dabei die Kohlenmonoxidbeladung gewählt, bei der die Widerstandsänderung ihr Minimum erreicht. Diesem Belegungswert entspricht etwa die Stelle, bei der die Adsorptionswärme des Kohlenmonoxids bei 273 K gegen den Wert Null geht (69). Es ergibt sich dann, daß, in Analogie zum Wasserstoff, das Widerstandsmaximum bei der Belegung $\theta = 0,5$ liegt. Die Pfeile in Abb. 22 geben an, bis zu welcher Belegung die Filme vor der anschließenden Desorption mit Kohlenmonoxid belegt werden.

Als erstes wird ein Nickelfilm bei 77 K bis $\theta = 0,2$ entsprechend $3,5 \cdot 10^{14}$ Molekeln/ cm^2 mit Kohlenmonoxid belegt (Pfeil 1 in Abb. 22). Bei der anschließenden Erwärmung setzt eine Kohlenmonoxiddesorption erst oberhalb 330 K ein (Kurve 1 in Abb. 23). Nach Durchlaufen einer schwachen Schulter bei 390 K desorbiert Kohlenmonoxid in starkem Maße ab 430 K. Man beobachtet schließlich ein Desorptionsmaximum bei 490 K.

Belegt man einen Nickelfilm bei 77 K bis $\theta = 0,5$ entsprechend $8,8 \cdot 10^{14}$ Molekeln Kohlenmonoxid/ cm^2 (Pfeil 2 in Abb. 22) und erwärmt ihn anschließend, so setzt die Desorption wieder bei 330 K ein (Kurve 2 in Abb. 23). Die Schulter bei 390 K hat sich jedoch vergrößert und das Desorptionsmaximum liegt bei 480 K.

Kurve 3 in Abb. 23 stellt das Desorptionsspektrum eines Nickelfilms dar, der bei 77 K bis $\theta = 1,05$ entsprechend $19 \cdot 10^{14}$ Molekeln Kohlenmonoxid/ cm^2 (Pfeil 3 in Abb. 22) belegt worden war. Die Kohlenmonoxiddesorption beginnt bereits bei 200 K. Die Partialdruckkurve zeigt zwei Maxima, den β_1 -Peak bei 330 K und den β_2 -Peak bei 460 K.

Schließlich wird ein Nickelfilm bis zu einem Gleichgewichtsdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ Torr mit Kohlenmonoxid beladen - Pfeil 4 in Abb. 22, $\theta = 1,42$. Anschließend wird bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-7}$ Torr abgepumpt - Pfeil 4' in Abb. 22, $\theta = 1,36$. Bei der

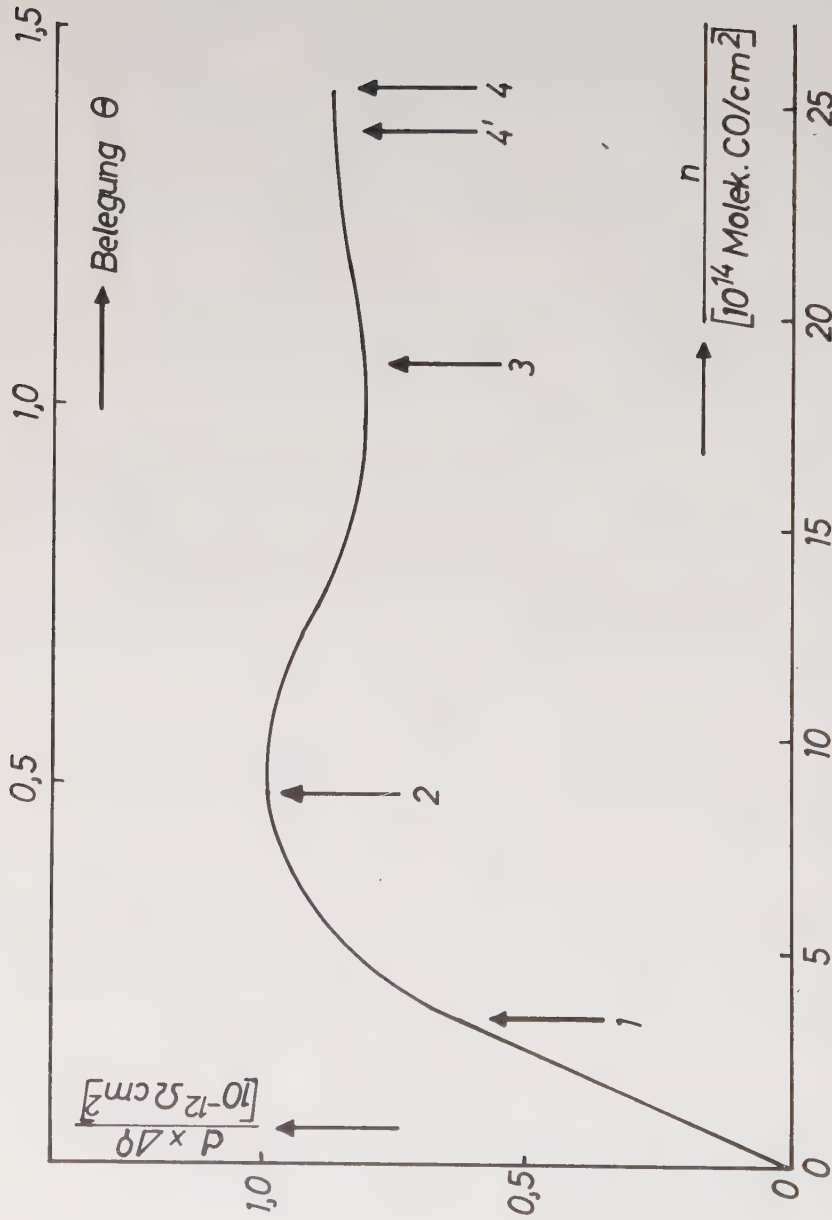


Abb. 22 Änderung des spezifischen Widerstandes ρ von Nickelfilmen bei der Adsorption von Kohlenmonoxid bei 77 K. Die Pfeile geben an, bis zu welcher Belegung die Filme vor Aufnahme der Desorptionsspektren 1 bis 4 in Abb. 23 mit Kohlenmonoxid belegt werden waren.

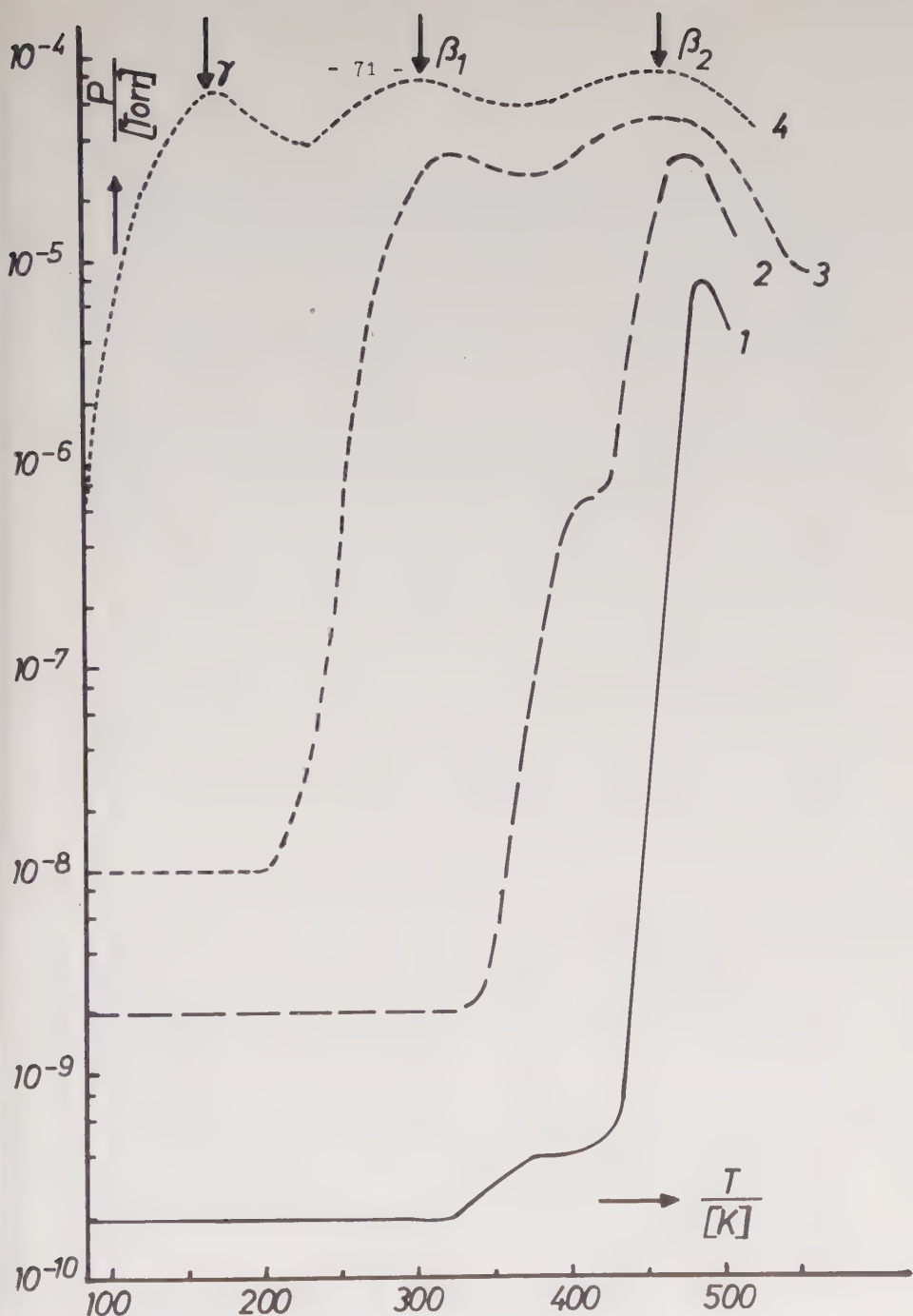


Abb. 23 Desorptionsspektren (Kohlenmonoxidpartialdrucke) nach der Belegung von Nickelfilmen mit Kohlenmonoxid bei 77 K.

- Kurve 1: $\theta = 0,2$; β_2 -Peak
 Kurve 2: $\theta = 0,5$; β_2 -Peak
 Kurve 3: $\theta = 1,05$; β_2 - und β_1 -Peak
 Kurve 4: $\theta = 1,36$; β_2 -, β_1 - und γ -Peak

thermischen Desorption erhält man Kurve 4 in Abb. 23. Hier tritt ein sofortiger Druckanstieg beim Erwärmen ein. Man beobachtet drei Desorptionsmaxima, den γ -Peak bei 170 K, den β_1 -Peak bei 310 K und den β_2 -Peak bei 460 K.

Eine Verschiebung von Desorptionsmaxima zu niedrigeren Temperaturen bei der Auffüllung der Adsorptionszustände - zum Beispiel verschiebt sich der β_2 -Peak von 490 K bei Kurve 1 nach 460 K bei Kurve 4 - wurde bereits von King (80) beim System Nickel/Stickstoff und von Borgmann (81) beim System Eisen/Stickstoff beobachtet. Diese Verschiebung des Maximums bedeutet, daß für den Adsorptionszustand, der durch das Druckmaximum charakterisiert ist, die Bindungsfestigkeit zwischen Adsorbens und Adsorbat mit zunehmender Belegung abnimmt.

Beim Vergleich von Abb. 22 und Abb. 23 erkennt man:

Der β_2 -Zustand mit dem Desorptionspeak bei 460 K ist allein für den Widerstandsanstieg bis zum Maximum verantwortlich. Gleichzeitig sinkt das Oberflächenpotential hier proportional zur Belegung (Abb. 20), was für eine unbeeinflusste Adsorption spricht. Diese adsorbierte Spezies hat die größte Aktivierungsenergie der Desorption.

Der Adsorptionszustand, der durch den β_1 -Peak bei 310 K charakterisiert ist, läßt den Filmwiderstand bis zum Widerstandsminimum absinken. Das Oberflächenpotential sinkt in diesem Bereich schwächer als linear mit der Belegung.

Wie beim System Nickel/Wasserstoff läßt sich aus dem Desorptionsspektrum allein nicht entscheiden, ob die Zustände β_1 und β_2 voneinander unabhängige, nebeneinander vorliegende Adsorptionszustände sind, oder ob sich der Zustand β_2 mit zunehmender Belegung in den Zustand β_1 umwandelt. Die erstere Erklärung würde für eine Heterogenität a priori, die letztere für eine induzierte Heterogenität sprechen. Bei Berücksichtigung der Ergebnisse anderer Meßmethoden fällt die Entscheidung zugunsten der induzierten Heterogenität; denn

1. zeigen Verdrängungsversuche mit unterschiedlich markiertem Kohlenmonoxid (66) und Eluierungsversuche mit Wasserstoff u. Deuterium (43), daß das Verhältnis der stärker adsorbierenden zur

schwächer adsorbierenden Oberfläche 20:80 und nicht 50:50 beträgt, wie es für den β_1 - und β_2 -Zustand zutrifft.

2. ergaben Verdrängungsversuche mit unterschiedlich markiertem Kohlenmonoxid (66,82) und LEED-Untersuchungen an Nickel (111)-Flächen (57), daß das adsorbierte Kohlenmonoxid bereits um 300 K völlig beweglich ist, sich bei dieser Temperatur eine *à-priori*-Heterogenität also nicht mehr auswirken dürfte.

3. spricht die schwächer als lineare Abnahme des Oberflächenpotentials mit der Belegung für eine gegenseitige Beeinflussung der adsorbierten Kohlenmonoxid-Moleküle, entweder direkt zwischen den Molekülen oder über das Metall.

Der bei 170 K desorbierende γ -Zustand ist wie beim Wasserstoff für den erneuten Widerstandsanstieg nach der monoatomaren Belegung verantwortlich. Gleichzeitig bleibt das Oberflächenpotential konstant. Im Gegensatz zum Wasserstoff, bei dem der γ -Peak nur wenige Prozent der β -Peaks ausmacht, ist beim Kohlenmonoxid die adsorbierte und desorbierte Menge im γ -Zustand etwa in der gleichen Größenordnung wie beim β_1 - und β_2 -Zustand. Die bei 150 K desorbierende Spezies ist die mit der geringsten Aktivierungsenergie der Desorption. Es dürfte sich um einen physisorbierten Zustand handeln.

Differentielle Adsorptionswärmen wurden für das System Nickel/Kohlenmonoxid nur bei 273 K gemessen (vgl. Zitate 69, 83 und 84). Um einen Bezug zu diesen Messungen herzustellen und um die Temperaturabhängigkeit der Kohlenmonoxid-Belegung zu ermitteln, werden zusätzlich Desorptionsmessungen nach einer Belegung bei 273 K durchgeführt.

Abb. 24 zeigt zunächst wieder die Änderung des spezifischen Widerstandes eines Nickelfilms bei der Kohlenmonoxidbelegung bei 273 K (vgl. Abb. 16). Die unter einem Gleichgewichtsdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ Torr erreichbare Belegung θ beträgt 0,94, also nur etwa zwei Drittel der unter gleichem Druck bei 77 K adsorbierbaren Menge.

Als erstes wird ein Nickelfilm bis zu einer Belegung von $\theta = 0,4$, das heißt bis kurz vor das Widerstandsmaximum mit Kohlen-

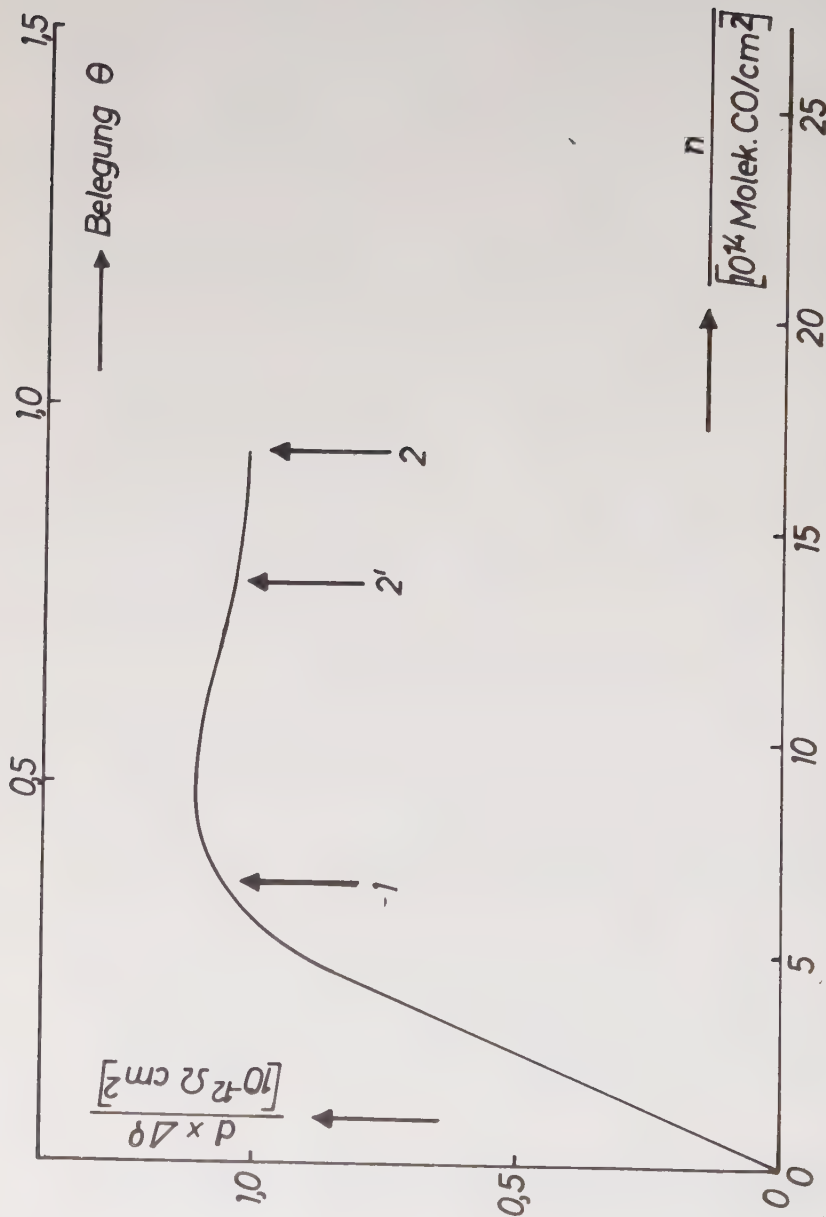


Abb. 24

Änderung des spezifischen Widerstandes ρ von Nickelfilmen bei der Adsorption von Kohlenmonoxid bei 273 K. Die Pfeile geben an, bis zu welcher Belegung die Filme vor Aufnahme der Desorptionsspektren 1 und 2 in Abb. 25 mit Kohlenmonoxid belegt worden waren.

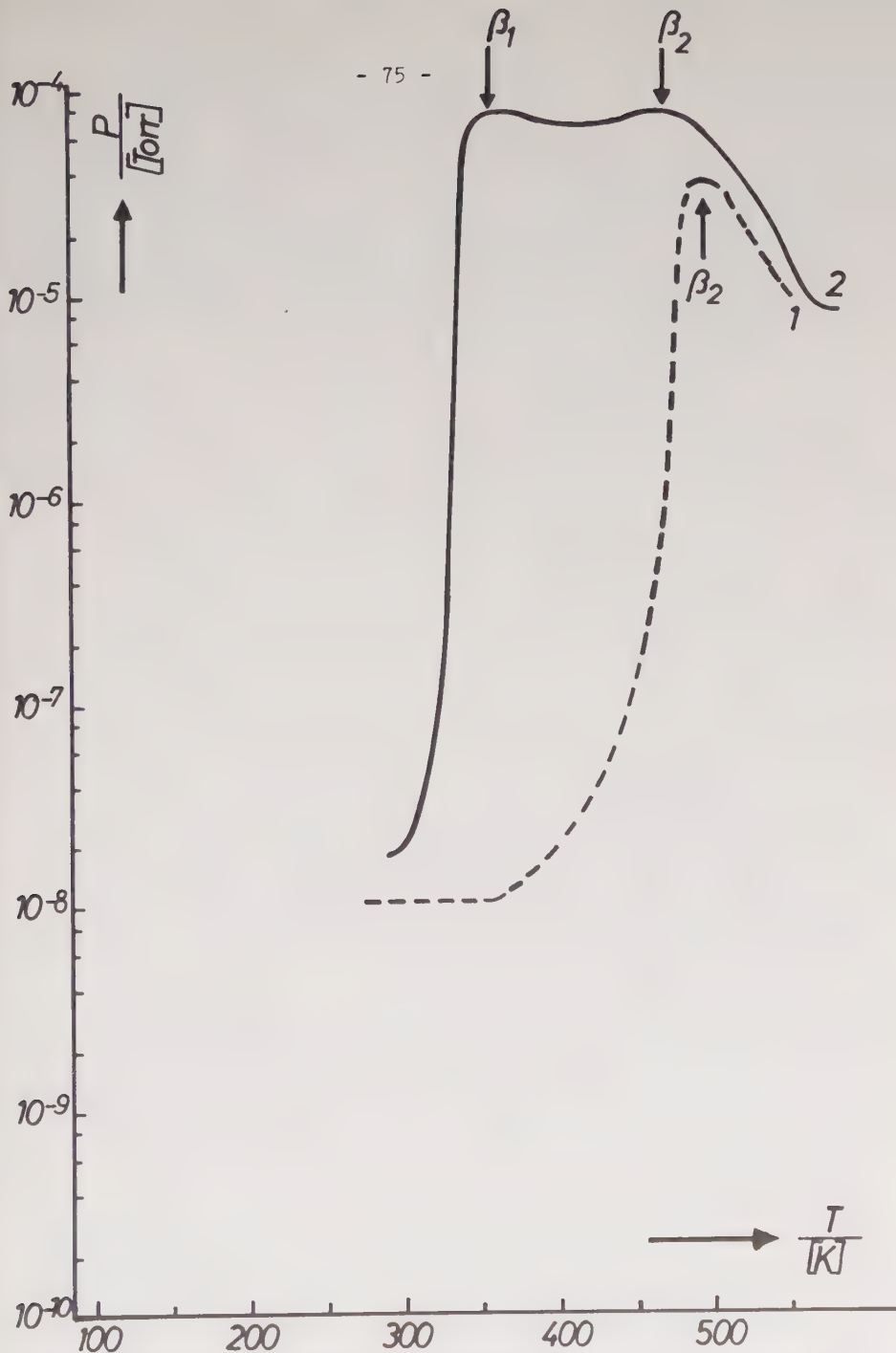


Abb. 25 Desorptionsspektren (Kohlenmonoxidpartialdrucke) nach der Belegung von Nickelfilmen mit Kohlenmonoxid bei 273 K
 Kurve 1: $\theta = 0,4$; β_2 -Peak
 Kurve 2: $\theta = 0,76$; β_2 - und β_1 -Peak

monoxid belegt (Pfeil 1 in Abb. 24). Bei der anschließenden thermischen Desorption erhält man Kurve 1 in Abb. 25. Kohlenmonoxid beginnt ab 355 K zu desorbieren, bei 495 K bildet sich ein Maximum aus. Der Druckverlauf entspricht, bis auf das Fehlen der Schulter, dem Desorptionsspektrum eines bei 77 K bis $\theta = 0,5$ mit Kohlenmonoxid belegten Nickelfilms (Kurve 2 in Abb. 23).

Als nächstes belegt man einen Nickelfilm bei 273 K bis zu einem Gleichgewichtsdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ Torr mit Kohlenmonoxid, was einer Belegung von $\theta = 0,94$ entspricht (Pfeil 2 in Abb. 24). Anschließend pumpt man bis zu einem Druck von etwa $2 \cdot 10^{-8}$ Torr ab (Pfeil 2' in Abb. 24), entsprechend einer Belegung von 0,76. Bei der thermischen Desorption erhält man dann den Druckverlauf von Kurve 2 in Abb. 25. Man beobachtet zwei Maxima, den β_2 -Peak bei 460 K und den β_1 -Peak bei 360 K. Ein Vergleich mit Kurve 3 in Abb. 23 - Desorptionsspektrum eines bei 77 K bis $\theta = 1,05$ mit Kohlenmonoxid belegten Nickelfilms - zeigt, daß die β_2 -Peaks bei derselben Temperatur liegen. Für den β_1 -Peak findet man dagegen beim Übergang von 77 auf 273 K eine Verschiebung um 50 Grad zu höheren Temperaturen. Dies ist leicht zu erklären. Man befindet sich bei der Adsorptionstemperatur 273 K bereits im Anstieg des β_1 -Peaks; denn eine Desorption aus diesem Zustand beginnt nach einer Adsorption bei 77 K schon ab 200 K (s. Kurve 3 in Abb. 23), so daß bei 273 K ein Teil des β_1 -Zustandes gar nicht mehr entstehen kann. Der γ -Zustand tritt nicht mehr auf, da bei dieser Temperatur seine Desorption bereits abgeschlossen ist.

Um mit den Messungen der differentiellen Adsorptionswärme (69,84) vergleichen zu können, ist diese zusammen mit der Widerstandsänderung und der Änderung des Oberflächenpotentials gegen die Belegung mit Kohlenmonoxid in Abb. 26 aufgetragen. Den Verlauf der Adsorptionswärmekurve kann man dabei in vier Bereiche einteilen:

Bei niedrigen Belegungen kann man nichts über die Adsorptionswärme aussagen, da bei Verwendung des Adsorptionskalorimeters in diesem Bereich keine quantitativen Angaben über die adsorbierten Mengen Kohlenmonoxid gemacht werden können - ein unbekannter Teil wird an den Glaswänden adsorbiert.

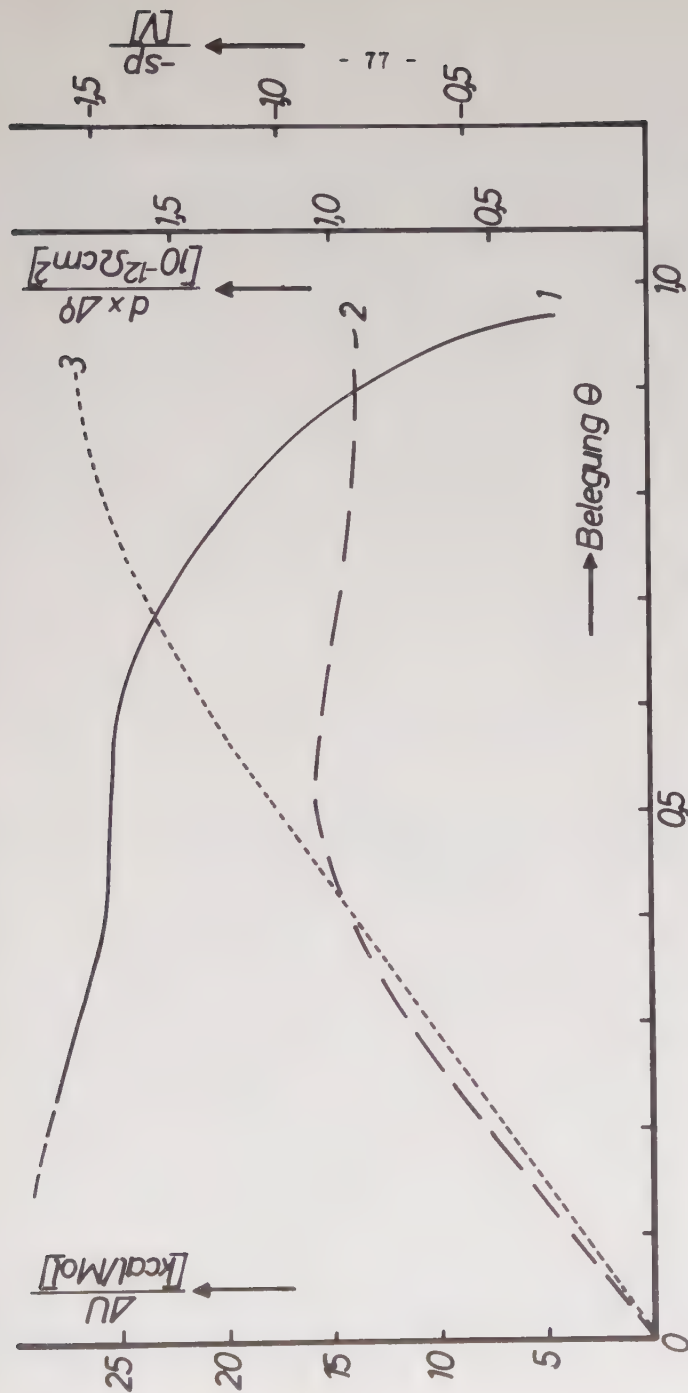


Abb. 26 Adsorptionswärme (Kurve 1) nach Schroll (69), Widerstandsänderung (Kurve 2) und Oberflächenpotential (Kurve 3) bei der Belegung von Nickelfilmen mit CO bei 273 K

Im Belegungsbereich bis $\theta = 0,4$ fällt die Adsorptionswärme von 30 auf etwa 25 kcal/Mol mit der Belegung ab.

Ab etwa $\theta = 0,4$ erhält man ein Plateau in der Wärmekurve.

Schließlich fällt die Adsorptionswärmekurve ab $\theta = 0,6$ wieder, um bei $\theta = 1$ dem Wert Null zuzustreben.

Vergleicht man die Abb. 24, 25 und 26, so erkennt man:

Der Adsorptionszustand mit der höchsten Aktivierungsenergie, der β_2 -Zustand, ist wie bei 77 K für den Anstieg des Filmwiderstandes bis zum Maximum verantwortlich. Gleichzeitig sinkt in diesem Belegungsbereich das Oberflächenpotential proportional zur Belegung. Die Adsorptionswärme nimmt mit der Belegung ab. Aus der Änderung des Oberflächenpotentials ergibt sich, daß die anfängliche Kohlenmonoxidadsorption im β_2 -Zustand ohne starke gegenseitige Wechselwirkung erfolgt.

Die Abnahme der Adsorptionswärme mit der Belegung erklärt die oben beschriebene Verschiebung der Desorptionstemperaturen nach niedrigeren Temperaturen bei der Auffüllung des Adsorptionszustandes.

Der β_1 -Zustand, mit dem Desorptionsspeak bei 360 K, ist für den Widerstandsabfall nach dem Maximum verantwortlich. Hier sinkt das Oberflächenpotential schwächer als linear mit der Belegung, was auf eine starke gegenseitige Wechselwirkung hindeutet. Ab $\theta = 0,4$ bildet sich ein Plateau in der Adsorptionswärmekurve aus. Dieses Plateau erklärt sich zwanglos aus der oben beschriebenen induzierten Heterogenität der Adsorptionsphase; denn bei etwa halb-molekularer Belegung ist die β_2 -Phase vollständig ausgebildet, ab dieser Belegung wandelt sie sich in die β_1 -Phase um. Bei dieser Umwandlung wird zusätzlich Energie frei, was sich im Auftreten des Plateaus äußert. Bei weiterer Kohlenmonoxidadsorption sinkt auch hier die Adsorptionswärme mit steigender Belegung, bis sie bei $\theta = 1$ dem Wert Null zustrebt.

Bei der Belegung eines Nickelfilms mit Kohlenmonoxid bei 353 K bis zu einem Gleichgewichtsdruck von etwa $1 \cdot 10^{-5}$ Torr erhält man nur noch einen Anstieg des spezifischen Widerstandes, entsprechend dem Verlauf in Abb. 24 bis zur Belegung $\theta = 0,5$. Diese Belegung

entspricht etwa einem Drittel der bei 77 K adsorbierten Menge Kohlenmonoxid. Erwärmt man diesen Film, so findet man einen Druckverlauf, der fast identisch ist mit Kurve 1 in Abb. 25. Das Kohlenmonoxid liegt bei dieser Temperatur also nur im β_2 -Zustand vor.

Aus den Desorptionsspektren ergibt sich, daß das Kohlenmonoxid an polykristallinen Nickelfilmen, die bevorzugt (111)- und (100)-Flächen aufweisen (40), in drei Adsorptionszuständen vorliegen kann. Die Desorptionsmaxima liegen bei 170 K, 310 bis 360 K und 460 bis 490 K. Oberhalb von 490 K bleiben keine nennenswerten Kohlenmonoxid-Mengen mehr adsorbiert. Die Angaben von Onchi und Farnsworth (34), die bei LEED-Untersuchungen oberhalb Raumtemperatur an (100)-Flächen drei Zustände mit Desorptionsmaxima bei 473 K, 673 K und 873 K fanden, können somit nicht bestätigt werden. Das gilt auch für die Ergebnisse von Edmonds und Pitkethly (85), die ebenfalls bei LEED-Messungen über eine vollständige Disproportionierung des Kohlenmonoxids an Nickel-(111)-Flächen berichteten. Germer et.al. (57) beobachteten bei LEED-Untersuchungen an Nickel-(111)-Flächen nur eine Struktur und - in Übereinstimmung mit den oben gemachten Angaben - eine vollständige Desorption oberhalb von 450 K. Lapujoulade (13) findet bei Flash-Desorptions-Untersuchungen an Nickel-(111)-Flächen zwei Adsorptionszustände des Kohlenmonoxids und ebenfalls eine Desorptionstemperatur von 450 K.

Über unterschiedliche Adsorptionszustände des Kohlenmonoxids am Nickel war in der Literatur anhand infrarotspektroskopischer Untersuchungen geschlossen worden. So hatte bereits Eschens (86,87) gefunden, daß mehrere unterschiedliche Spezies bei der Kohlenmonoxidadsorption am Nickel, das auf Siliziumdioxid aufgebracht war, vorliegen. Über das gleiche Ergebnis wurde in neueren Arbeiten (88,89,90,91) berichtet, in denen die Kohlenmonoxidadsorption auf Nickelfilmen infrarotspektroskopisch untersucht worden war. Die meisten Autoren (88,89,90,91) gehen davon aus, daß es sich um verschiedene linear adsorbierte Spezies handelt. Leider ist bis jetzt keine exakte Belegungsabhängigkeit bei den infrarotspektroskopischen Untersuchungen im System Nickelfilm/Kohlenmonoxid gemessen worden, so daß ein direkter Bezug zu den Desorptionsspektren nicht hergestellt werden kann.

In Abb. 27 ist die Änderung des spezifischen Widerstandes von Nickelfilmen in Abhängigkeit von der Belegung mit Kohlenmonoxid bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen (vgl. Abb. 19). Die Pfeile geben an, bis zu welcher Belegung der Widerstand bei den verschiedenen Meßtemperaturen verfolgt werden kann. Man sieht, daß, bezogen auf die bei 273 K adsorbierte Menge Kohlenmonoxid, bei 77 K etwa 50 % mehr und bei 353 K etwa 50 % weniger Kohlenmonoxid adsorbiert wird. Auch in früheren Arbeiten (65,66) hatte sich bereits gezeigt, daß bei 77 K etwa 50 % mehr Kohlenmonoxid an Nickelfilmen adsorbiert wird als bei 273 K. Aus den Desorptionsspektren ergibt sich, daß das bei 353 K adsorbierte Kohlenmonoxid im β_2 -Zustand, das bei 273 K adsorbierte Kohlenmonoxid im β_1 - und β_2 -Zustand und das bei 77 K adsorbierte Kohlenmonoxid im γ -, β_1 - und β_2 -Zustand vorliegt.

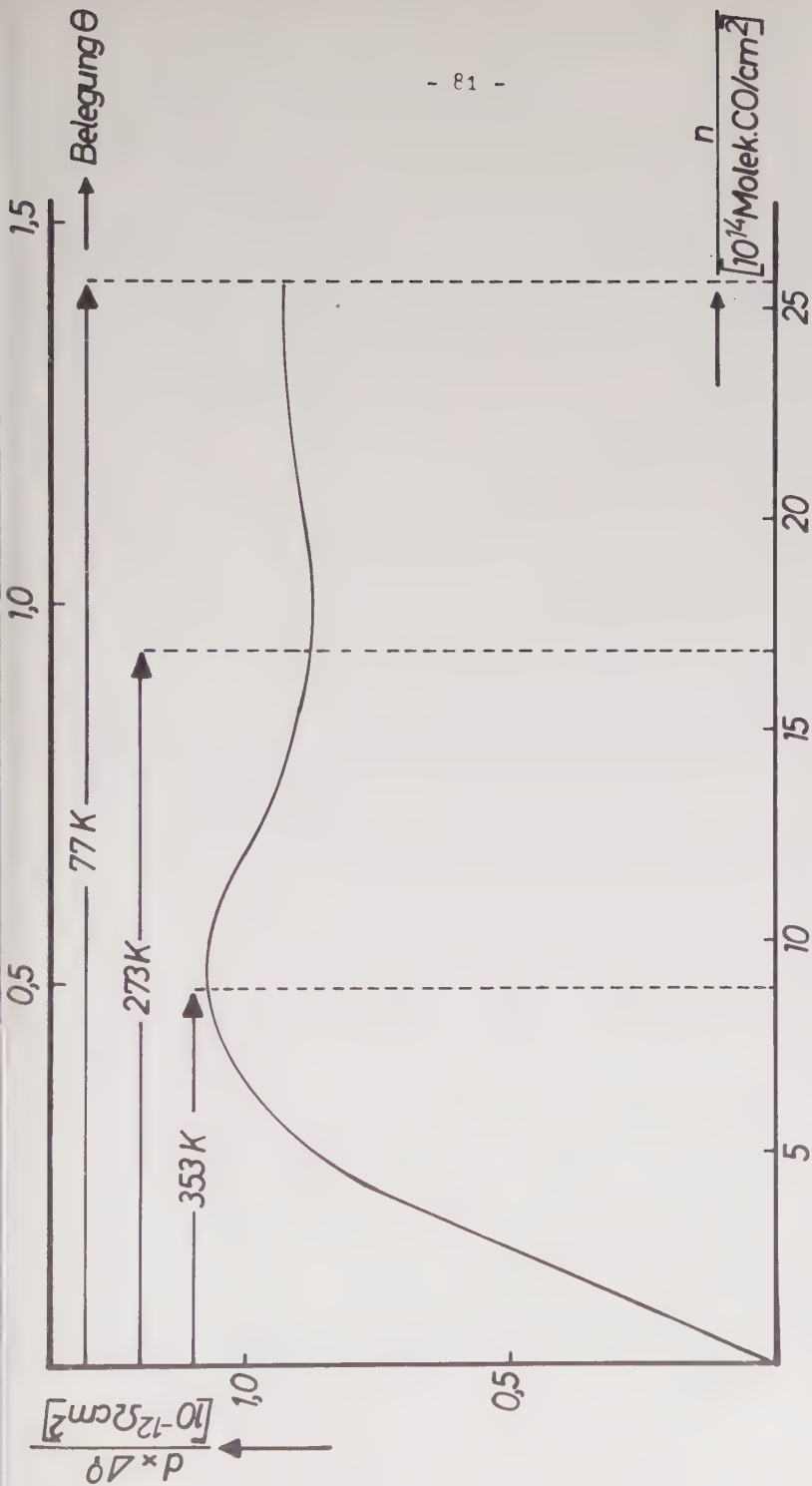


Abb. 27 Änderung des spezifischen Widerstandes von Nickelfilmen bei der Adsorption von Kohlenmonoxid. Die Pfeile geben an, bis zu welcher Belegung die Filmwiderstandsänderung bei der jeweiligen Meßtemperatur noch verfolgt werden kann.

8. Simultanadsorption von Kohlenmonoxid und Deuterium auf Nickel-filmen

Läßt man Wasserstoff zusammen mit Kohlenmonoxid adsorbieren, so können evtl. auftretende Reaktionsprodukte wie zum Beispiel Methan, Äthan und Äthylen nur sehr schwer massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Methan zeigt im Massenspektrum Peaks bei den Massenzahlen 16, 15, 14, 13 und 12, Äthan hauptsächlich bei 30, 29, 28, 27 und Äthylen bei 28, 27, 26 und 25. Bei Gegenwart von Kohlenmonoxid - es gibt Peaks bei den Massenzahlen 29, 28, 16, 14 und 12 - ist deshalb eine Bestimmung geringer Mengen von Methan, Äthan oder Äthylen sehr schwierig und nur noch ungenau möglich. Methan unterscheidet sich zum Beispiel nur durch die Massen 13 und 15 vom Kohlenmonoxidspektrum. Diese Massenpeaks sind bei hohen Peaks der Massen 12, 14 und 16 nicht mehr quantitativ auszuwerten.

Verwendet man dagegen Deuterium bei der Koadsorption, so gelingt es, Reaktionsprodukte auch in sehr geringen Konzentrationen exakt nachzuweisen, da Deuteromethan im Massenspektrum Peaks bei den Massenzahlen 20, 18, 16, 14 und 12, Deuteroäthan hauptsächlich bei 36, 34, 32 und 30 und Deuteroäthylen bei 32, 30, 28 und 26 ergeben. Deuteromethan unterscheidet sich zum Beispiel durch die zusätzlichen Massenzahlen 20 und 18 vom Kohlenmonoxidspektrum. Diese Massenpeaks sind auch bei einem Kohlenmonoxidpartialdruck, der um Größenordnungen den Deuteromethanpartialdruck übersteigt, leicht quantitativ auszuwerten.

Im zur Adsorption verwendeten Kohlenmonoxid sind außerdem geringe Mengen von Methan enthalten (vgl. Abschnitt 4). Wenn man Deuterium bei der Koadsorption mit Kohlenmonoxid verwendet, ist es möglich, exakt zwischen Reaktionsprodukten und bereits vorhandenen Verunreinigungen zu unterscheiden.

In dieser Arbeit werden deshalb bei der Koadsorption Kohlenmonoxid und Deuterium verwendet. Da nur geringe Unterschiede im Adsorptionsverhalten von Deuterium und Wasserstoff bestehen (vgl. Kapitel 6.2), ist es möglich, die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse mit Untersuchungen über die Koadsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Nickel, über die in der Literatur (4, 10, 13, 14, 69, 92) berichtet wird, zu vergleichen.

8.1 Adsorption von Deuterium auf mit Kohlenmonoxid vorbelegten Nickelfilmen

8.1.1 Meßtemperatur 77 K. Meßergebnisse und ihre Diskussion

Mit Hilfe der Änderung des elektrischen Filmwiderstandes, der Änderung des Oberflächenpotentials und mit Hilfe von Desorptionsspektren wird der Einfluß der Vorbelegung mit Kohlenmonoxid auf die nachfolgende Deuteriumadsorption bei 77 K untersucht. Dazu werden drei Adsorptions- und Desorptionszyklen durchgeführt.

1. Der Nickelfilm wird bei 77 K mit Wasserstoff voll belegt und anschließend thermisch desorbiert.

2. Derselbe Nickelfilm wird bei 77 K mit $4,1 \cdot 10^{14}$ Molekülen Kohlenmonoxid/cm² vorbelegt. Anschließend wird Deuterium zugegeben, bis in der Gasphase ein Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ Torr auftritt. Nach dem Abpumpen wird ein Desorptionsspektrum aufgenommen.

3. Nun wird der Nickelfilm bei 77 K mit $9,5 \cdot 10^{14}$ Molekülen Kohlenmonoxid/cm² belegt. Anschließend gibt man bei glühender Wolframkathode $5,8 \cdot 10^{14}$ Molekeln Deuterium/cm² zu. Schließlich wird wieder desorbiert.

Beim ersten Adsorptions- und Desorptionszyklus ergibt sich folgendes:

In Abb. 28a sind der Verlauf des spezifischen Widerstandes (Kurve 1) eines $120 \text{ \AA}$ dicken Nickelfilms und die Änderung des Oberflächenpotentials (Kurve 2) in Abhängigkeit von der Belegung mit Deuterium bei 77 K wiedergegeben. Das Oberflächenpotential wurde dabei nur so lange verfolgt, als der Gleichgewichtsdruck in der Gasphase kleiner als $1 \cdot 10^{-6}$ Torr war. Die beobachtete, etwas geringere Aufnahmekapazität des Nickelfilms - die Monoschichtbelegung liegt hier bei etwa $9 \cdot 10^{14}$ Molekeln Deuterium/cm² - ist wahrscheinlich auf eine geringere Oberflächenrauigkeit dieses Films zurückzuführen.

Die gefundene Änderung des Filmwiderstandes bei der Deuteriumadsorption bei 77 K zeigt denselben Verlauf wie bei der Wasserstoffadsorption (vgl. Abb. 13) und gleicht den in der Literatur (16,63) beschriebenen Befunden.

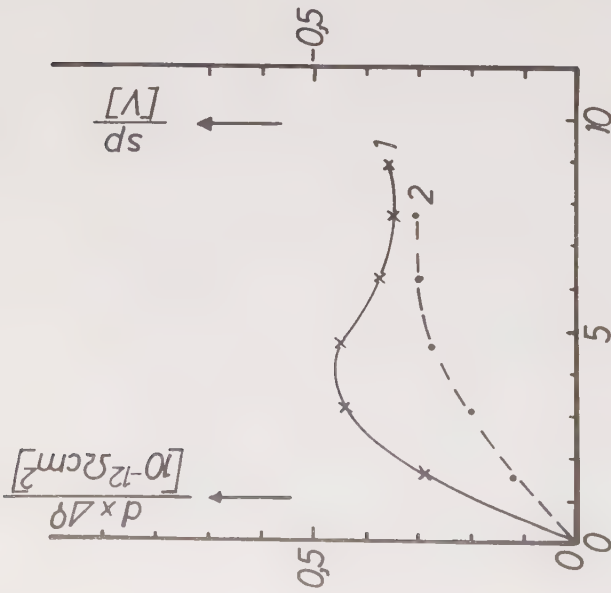


Abb. 28a Änderung des mit der Schichtdicke d multiplizierten spezifischen Widerstandes (Kurve 1) und des Oberflächenpotentials (Kurve 2) eines Nickelfilms bei der Adsorption von Deuterium bei 77 K

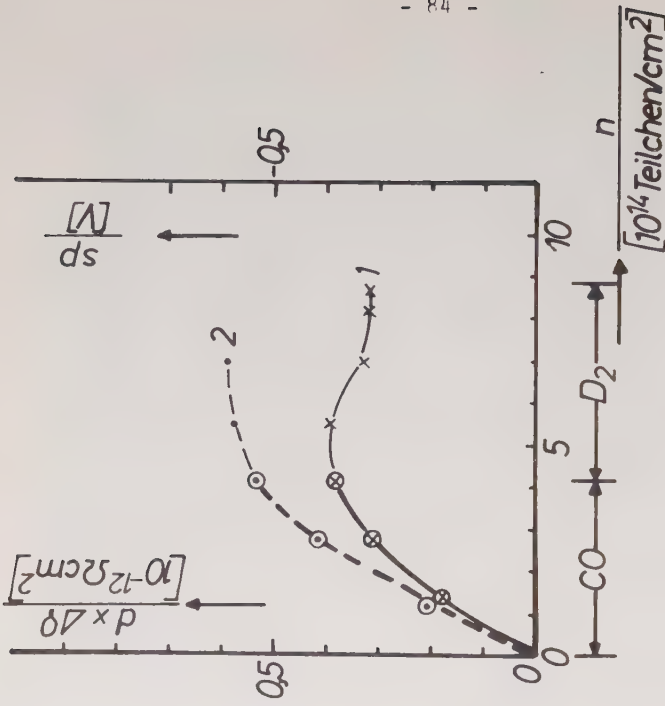


Abb. 28b Änderung des mit der Schichtdicke d multiplizierten spezifischen Widerstandes (mit Kreis umsetzte Meßpunkte) und von Deuterium (Meßpunkte ohne Kreis) bei 77 K

Die Änderung des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit von der Belegung mit Deuterium entspricht sowohl im Verlauf (44,93), als auch im Maximalwert (44,75,77,78,93) den in der Literatur berichteten Ergebnissen für die Wasserstoffadsorption auf Nickelfilmen. Durch die Abnahme des Oberflächenpotentials wird eine negative Polarisierung der adsorbierten Deuteriumatome angezeigt.

Erwärmt man den mit Deuterium belegten Film bis etwa 390 K, so erhält man das in Kurve 1 in Abb. 30 wiedergegebene Desorptionsspektrum für den Deuteriumpartialdruck. Man sieht drei Druckmaxima, den γ_1 -Peak bei 110 K, den β_1 -Peak bei 320 K und den β_2 -Peak bei 370 K. Der gefundene Druckverlauf ist identisch mit dem von Borgmann (42) berichteten und unterscheidet sich durch wenig höhere Desorptionstemperaturen vom Wasserstoffdesorptionsspektrum (vgl. Abschnitt 6.1).

Die insgesamt desorbierte und in den Gasvorratskolben GV abgepumpte Menge Deuterium entspricht der adsorbierten Menge dieses Gases.

Deshalb kann derselbe Film im zweiten Adsorptions- und Desorptionszyklus bei 77 K erneut belegt werden. Zunächst werden $4,1 \cdot 10^{14}$ Moleküle Kohlenmonoxid/cm² auf den Film gegeben. Der Verlauf des Filmwiderstandes und die Änderung des Oberflächenpotentials sind in Abb. 28b wiedergegeben - und zwar durch die mit starken Linien verbundenen, mit einem Kreis umgebenen Meßpunkte. Die Ergebnisse entsprechen völlig den in Abschnitt 7 berichteten Befunden bei der Kohlenmonoxidadsorption an reinen Nickelfilmen.

Anschließend wird der Film mit Deuterium belegt, bis ein Gleichgewichtsdruck von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ Torr in der Gasphase auftritt. Eine quantitative Partialdruckanalyse zeigt, daß kein Kohlenmonoxid vom Film verdrängt wird. Außer geringen Spuren von Helium - etwa 0,5 % -, das bei der Lagerung der Ampullen in diese gelangte, befindet sich nur Deuterium in der Gasphase. Das Oberflächenpotential wird nur verfolgt, solange der Gleichgewichtsdruck in der Meßzelle kleiner als $1 \cdot 10^{-6}$ Torr ist.

Die durch dünne Linien miteinander verbundenen Meßpunkte ohne Kreis in Abb. 28b geben den Verlauf des spezifischen Filmwiderstandes (Kurve 1) und das Verhalten des Oberflächenpotentials

(Kurve 2) bei der Deuteriumadsorption nach Kohlenmonoxidvorbelegung wieder. Der Teil der Widerstandskurve, der das Deuterium betrifft, läßt sich mit der Widerstandskurve der reinen Deuteriumadsorption zur Deckung bringen, sofern man die Widerstandsmaxima aufeinanderlegt - allerdings fehlt der Anfangsteil. Dies beobachteten bei 273 K bereits Wedler und Bröcker (92). Ebenso zeigt die Änderung des Oberflächenpotentials bei der Beladung mit Deuterium nach Präadsorption von Kohlenmonoxid den gleichen Verlauf, wie er bei reiner Deuteriumadsorption auftritt, wenn man den Belegungsbereich nach Erreichen des Widerstandsmaximums betrachtet. Daraus folgt, daß das Deuterium negativ polarisiert wird.

Aus dem Verhalten des Filmwiderstandes und des Oberflächenpotentials kann man schließen, daß keine starke Beeinflussung der Deuteriumadsorption durch vorhergehende Kohlenmonoxidadsorption vorliegt. Auch die Aufnahmekapazität des Films Kohlenmonoxid plus Deuterium scheint dabei unabhängig von der Vorbelegung mit Kohlenmonoxid bei etwa $9 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² geometrischer Oberfläche zu liegen. Dasselbe Ergebnis fanden bereits Yates und Ma²³day (12) bei der Adsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Wolfram-(100)-Flächen.

Bei der Desorption des mit Kohlenmonoxid und anschließend mit Deuterium belegten Films erhält man für den Deuteriumpartialdruck einen Druckverlauf, der von Kurve 2 in Abb. 30 wiedergegeben wird. Bei 110 K tritt der bereits bei reiner Deuteriumdesorption beobachtete γ_1 -Peak auf, das heißt die Physisorption findet trotz der Vorbelegung mit Kohlenmonoxid statt. Der Deuteriumpartialdruck steigt erneut bei 260 K an, und man erhält bei 350 K ein zweites Maximum. Insgesamt erkennt man eine Parallelverschiebung der Druckkurve um 30 Grad zu höheren Temperaturen hin gegenüber dem β_1 -Peak der reinen Deuteriumdesorption. Außerdem tritt in diesem Bereich nur ein Maximum auf.

Nennenswerte Mengen Kohlenmonoxid desorbieren bei der Erwärmung bis 390 K nicht. Auch Reaktionsprodukte können in der desorbierenden Gasmenge nicht nachgewiesen werden.

Die in den Gasvorratskolben GV abgepumpte Menge Deuterium entspricht der adsorbierten Menge dieses Gases.

Aus Abb. 28b erkennt man, daß das Deuterium, das ein Desorptionsmaximum bei 350 K bewirkt, den Filmwiderstand erniedrigt. Gleichzeitig sinkt das Oberflächenpotential schwächer als linear mit der Belegung. Bei der reinen Deuteriumadsorption bewirkte der Adsorptionszustand, der durch den β_1 -Peak charakterisiert ist, den Abfall des Widerstands und die schwächer als lineare Abnahme des Oberflächenpotentials. Es liegt deshalb nahe, anzunehmen, daß das Deuterium auf einem mit Kohlenmonoxid vorbelegten Nickelfilm in einem β'_1 -Zustand vorliegt, der dem β_1 -Zustand stark ähnelt. Die beobachtete Verschiebung der Desorptionstemperatur des β'_1 -Peaks um 30 Grad zu höheren Temperaturen ist mit einer erhöhten Adsorptionswärme des Deuteriums zu erklären. So fanden Schroll (69) und Wedler und Bröcker (92), daß die differentielle Adsorptionswärme des Wasserstoffs auf Nickelfilmen bei 273 K mit Kohlenmonoxidvorbelegung um etwa 3 bis 4 kcal/Mol höher liegen als bei reiner Wasserstoffadsorption.

Man erklärt sich die Entstehung des β_1 -Zustandes bei der reinen Deuteriumadsorption durch eine induzierte Heterogenität infolge indirekter Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekeln über das Metall (vgl. Abschnitt 6). Die gefundene erhöhte Adsorptionswärme des Wasserstoffs und der zu höheren Temperaturen verschobene β'_1 -Peak des Deuteriums bei Kohlenmonoxidpräadsorption deuten darauf hin, daß Wasserstoff bzw. Deuterium mit dem vorhandenen Kohlenmonoxid in stärkere indirekte Wechselwirkung über das Metall treten, als mit den eigenen Adsorbatmolekeln bei der reinen Adsorption.

Im dritten Adsorptions- und Desorptionszyklus werden bei 77 K zu den noch vorhandenen $4,1 \cdot 10^{14}$ Molekülen Kohlenmonoxid/cm² weitere $5,4 \cdot 10^{14}$ Moleküle Kohlenmonoxid/cm² adsorbiert. Die resultierende Belegung von $9,5 \cdot 10^{14}$ Molekülen/cm² entspricht genau der monomolekularen Belegung für Deuterium bei diesem Film (vgl. Abb. 28a). Der Widerstandsverlauf (Kurve 1) und die Änderung des Oberflächenpotentials (Kurve 2) sind in Abb. 29 wiedergegeben (die durch starke Linien verbundenen, mit einem Kreis umgebenen Meßpunkte). Der Verlauf der Kurven entspricht den Ergebnissen bei der alleinigen Kohlenmonoxidadsorption auf Nickelfilmen (vgl. Abschnitt 7). Die niedriger liegende maximale spezifische Film-

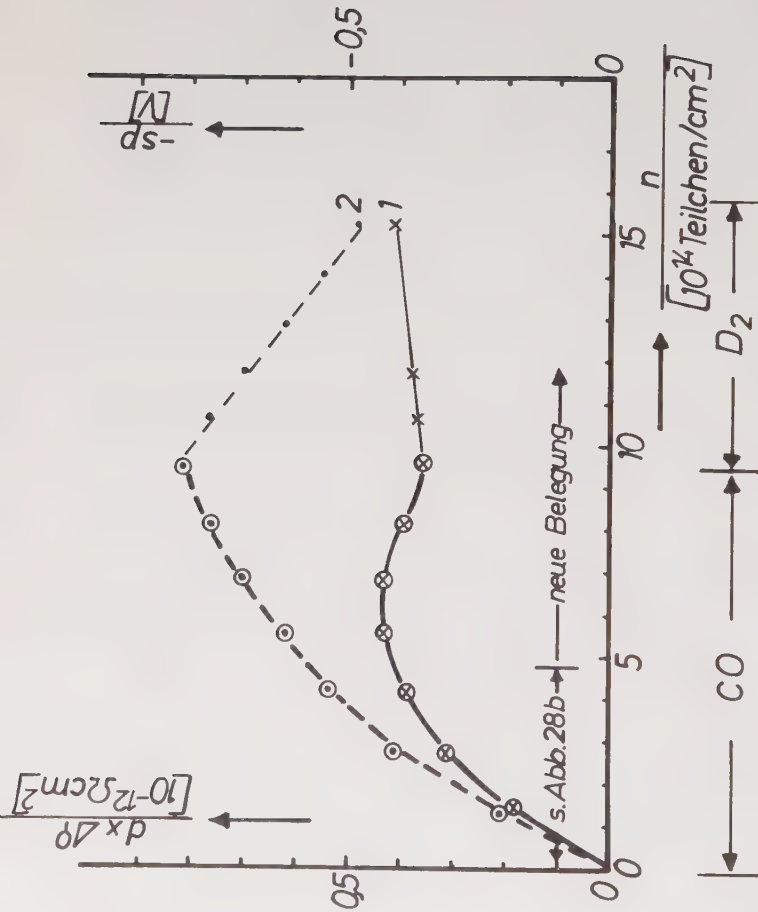


Abb. 29 Änderung des mit der Schichtdicke d multiplizierten spezifischen Widerstandes (Kurve 1) und des Oberflächenpotentials (Kurve 2) eines Nickelfilms bei der Adsorption von Kohlenmonoxid und von atomarem Deuterium bei 77 K. Die Meßpunkte haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 28b.

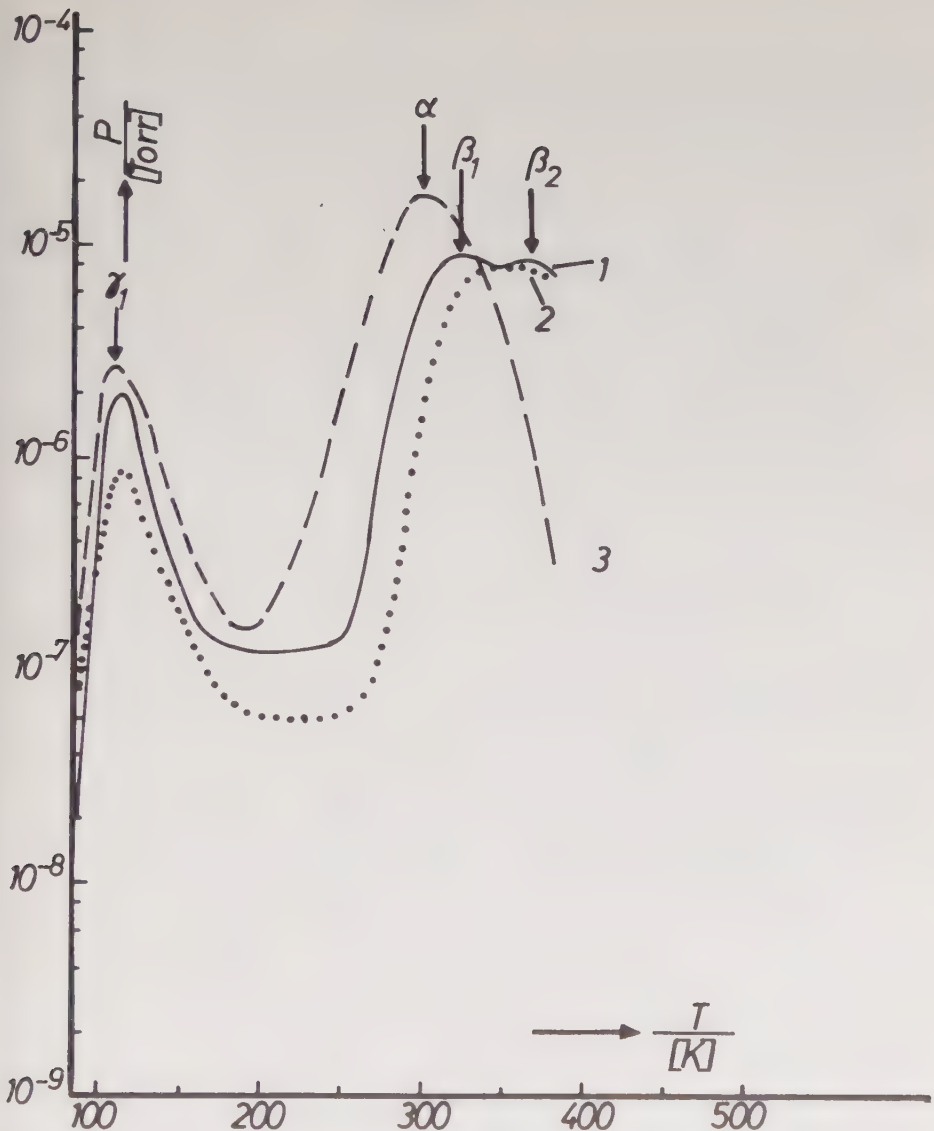


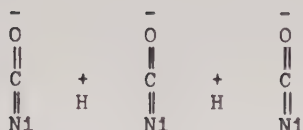
Abb. 30 Desorptionsspektren (Deuteriumpartialdrucke) nach der Belegung eines Nickelfilms bei 77 K
 Kurve 1: Reine Deuteriumdesorption, γ_1 -, β_1 - und β_2 -Peak (vgl. Abb. 28a)
 Kurve 2: Deuteriumdesorption nach teilweiser Vorbelegung mit Kohlenmonoxid, γ_1 - und β_1 -Peak (vgl. Abb. 28b)
 Kurve 3: Deuteriumdesorption nach atomarer Deuteriumadsorption auf einem mit Kohlenmonoxid belegten Film, γ_1 - und α -Peak (vgl. Abb. 29)

widerstandsänderung $d\cdot\Delta\rho_{\max}$ ist wahrscheinlich auf eine geringere Rauigkeit des Nickelfilms infolge Nachtemperung bei den beiden vorher durchgeführten Adsorptions- und Desorptionszyklen zurückzuführen. Das Oberflächenpotential hat noch nicht seinen Sättigungswert erreicht und die Widerstandsänderung noch nicht das Minimum durchlaufen. Daraus folgt, daß der Nickelfilm bezüglich Kohlenmonoxid noch aufnahmefähig ist.

Bei einer anschließenden Deuteriumzugabe erhält man sofort einen Gleichgewichtsdruck in der Gasphase, der auch im Verlauf von 20 Minuten keine Änderung erfährt. Aus dem Vergleich der zugegebenen Menge mit dem vorhandenen Gleichgewichtsdruck kann man schließen, daß etwa 10 % des Deuteriums - entsprechend $0,1 \cdot 10^{14}$ Teilchen/cm² - rasch adsorbiert werden, während dann keine Adsorption mehr eintritt. Dies beweist die bereits oben gemachte Annahme, daß die Aufnahmekapazität dieses Films bezüglich Deuterium plus Kohlenmonoxid unabhängig von der Vorbelegung mit Kohlenmonoxid bei etwa $9 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² liegt.

Schaltet man nun die Wolframkathode ein, so wird das in der Gasphase vorhandene Deuterium rasch adsorbiert. Man beobachtet dabei eine Zunahme des Oberflächenpotentials und einen geringen Anstieg des Filmwiderstandes. Die jetzt beobachtete Adsorption des Deuteriums ist wahrscheinlich auf eine Atomisierung der Gasteilchen durch die glühende Kathode zurückzuführen. Bei laufender Kathode werden weitere $4,8 \cdot 10^{14}$ Moleküle Deuterium/cm² zugegeben. Sie werden rasch adsorbiert und der Gleichgewichtsdruck in der Gasphase liegt unter $1 \cdot 10^{-7}$ Torr. Die Zunahme des Oberflächenpotentials ist proportional zur Deuteriumbelegung. Der Filmwiderstand erhöht sich geringfügig. Der Verlauf der beiden Meßgrößen ist in Abb. 29 durch die mit dünnen Linien verbundenen Meßpunkte ohne Kreis wiedergegeben.

Crossland und Pritchard (44) und Siddiqi und Tompkins (14) fanden bereits früher bei der Adsorption von atomarem Wasserstoff bei 77 K auf mit Kohlenmonoxid vollbelegten Nickelfilmen eine Zunahme des Oberflächenpotentials proportional zur Belegung. Diesen Anstieg des Oberflächenpotentials erklärten Siddiqi und Tompkins (14) mit der Annahme folgender Struktur mit positiv polarisiertem Wasserstoff.



(Das Pluszeichen zeigt an, daß die Dipolschicht ihre positive Ladung zum Vakuum hin hat und nicht, daß es sich um Ionen handelt.) Sie stellt ein zweidimensionales Analogon der monomeren Hydrocarbonyle von Kobalt und Eisen dar (z.B. $\text{CoH}(\text{CO})_4$). Mit dieser Struktur ist eine sinnvolle Erklärung der starken Zunahme des Oberflächenpotentials möglich. Im Falle der Deuteriumadsorption handelt es sich demnach um positiv polarisierte Deuteriumatome.

Bei der anschließenden Desorption ergibt der Deuteriumpartialdruck Kurve 3 in Abb. 30. Man erkennt den unveränderten γ_1 -Peak bei 110 K. Eine weitere Desorption des Deuteriums setzt bereits bei 190 K ein, bei 300 K ist ein Maximum - der α -Peak - in der Deuteriumpartialdruckkurve ausgebildet. Der Kohlenmonoxidpartialdruck - nicht dargestellt in Abb. 30 - zeigt einen Verlauf, wie er bei reiner Kohlenmonoxidadsorption auftritt. Man findet im Desorptionsspektrum keinen Anhaltspunkt für Reaktionsprodukte.

Der bei 110 K auftretende γ_1 -Peak zeigt an, daß das Deuterium auch auf der Kohlenmonoxidadsorptionsschicht physisorbiert wird - es handelt sich wahrscheinlich um die anfängliche schnelle Adsorption vor dem Einschalten der Kathode.

Der bei 300 K auftretende α -Peak stellt die Deuteriumdesorption aus der oben angenommenen Struktur mit positiv polarisiertem Deuterium dar. Aus der niedriger liegenden Desorptionstemperatur kann man schließen, daß Deuterium in diesem Zustand schwächer gebunden ist, als im β_1 - und β_2 -Zustand bei reiner Deuteriumadsorption. Die gefundene Desorptionstemperatur ist in Übereinstimmung mit dem von Siddiqi und Tompkins (14) angegebenen Resultat, wonach bis 293 K 50 % des auf Kohlenmonoxid bei 77 K atomar adsorbierten Wasserstoffs sofort desorbieren und der Rest des Wasserstoffs durch einstündiges Abpumpen vom Film zu entfernen ist.

8.1.2 Meßtemperatur 273 K. Meßergebnisse und ihre Diskussion

Der Einfluß der teilweisen Vorbelegung von Nickelfilmen mit Kohlenmonoxid auf die anschließende Wasserstoffadsorption bei 273 K wurde bereits von Wedler und Bröcker (92) und Schroll (69) untersucht. Sie fanden, daß, wie oben erwähnt, die Adsorptionswärme des Wasserstoffs durch Kohlenmonoxidpräadsorption erhöht wird. Es wurden jedoch keine Aussagen darüber gemacht, ob ein mit Kohlenmonoxid vollständig belegter Nickelfilm noch Wasserstoff adsorbieren kann.

Um dies zu prüfen, wird ein Nickelfilm bei 273 K mit Kohlenmonoxid belegt, bis ein Gleichgewichtsdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ Torr in der Gasphase auftritt. Die Änderung des Filmwiderstandes entspricht dem in Abb. 18 wiedergegebenen Verlauf. Auch die Abnahme des Oberflächenpotentials verläuft so, wie es in Abb. 20 dargestellt ist. Anschließend wird abgepumpt, bis der Gleichgewichtsdruck in der Gasphase kleiner als $1 \cdot 10^{-6}$ Torr ist. Die adsorbierte Menge Kohlenmonoxid beträgt dann noch etwa $14 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm².

Jetzt wird eine Ampulle Deuterium zugegeben. Man erhält sofort nach der Zugabe einen Druck von $1,8 \cdot 10^{-4}$ Torr in der Gasphase. Dieser Druck entspricht der zugegebenen Menge von $1,04 \cdot 10^{14}$ Molekeln Deuterium/cm², das heißt das Deuterium wird nicht schnell adsorbiert. Eine quantitative Gasanalyse ergibt, daß neben Deuterium nur ungefähr 0,2 % Helium und Spuren von Methan, Stickstoff und Kohlenmonoxid in der Gasphase enthalten sind. Ein merklicher Austausch des Kohlenmonoxids durch Deuterium kann nicht beobachtet werden.

In der Gasphase herrscht jedoch kein Gleichgewichtsdruck. Trägt man den Druck, der in der Meßzelle herrscht, gegen die Zeit auf (Abb. 31), so sieht man, daß nach einer Stunde 70 % und nach drei Stunden bereits 85 % des Deuteriums adsorbiert sind. Trägt man $1/P$ gegen die Zeit t auf, so erhält man eine Gerade. Man kann daraus folgern, daß die langsame Adsorption nach einer Reaktion zweiter Ordnung verläuft. Die Geschwindigkeitskonstante k beträgt $3,14 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Torr}}{\text{sec}} = 9,5 \cdot 10^{12} \frac{\text{MoleküleD}_2}{\text{sec}}$.



Abb. 31 Zeitliche Änderung des Deuteriumpartialdrucks in der Gasphase, die über einem vollständig mit Kohlenmonoxid belegten Nickelfilm steht

Kurve 1: $P = f(t)$

Kurve 2: $1/P = f(t)$

Nach Ablauf von drei Stunden werden weitere zwei Ampullen Deuterium zugegeben. Auch jetzt erfolgt eine langsame Adsorption nach einer Reaktion zweiter Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstanten, die um den Faktor 8,5 kleiner ist als bei der ersten Deuteriumzugabe. Der Druck wird dabei über einen Zeitraum von 20 Stunden verfolgt.

In bestimmten Abständen analysiert man die Gasphase massenspektrometrisch. Sie besteht etwa zu 99 % aus Deuterium, den Rest machen die Gase Helium, Stickstoff, Methan und Kohlenmonoxid aus. In der Gaszusammensetzung zeigt sich kein Anhaltspunkt für die Bildung von Reaktionsprodukten.

Die Änderung des Filmwiderstandes ist nicht groß genug, um exakte Aussagen machen zu können. Das Oberflächenpotential kann bei den Deuteriumzugaben nicht gemessen werden, da auch nach 30 Stunden der Deuteriumpartialdruck in der Gasphase noch $2 \cdot 10^{-5}$ Torr beträgt.

Etwa 30 Stunden nach der ersten Deuteriumzugabe wird die Gasphase etwa 60 Minuten lang abgepumpt. Der Druck in der Meßzelle beträgt dann $6 \cdot 10^{-7}$ Torr. Eine Analyse des in den Vorratskolben GV gepumpten Gases zeigt, daß es sich hauptsächlich um Deuterium und um etwas Kohlenmonoxid handelt. Die abgepumpte Deuteriummenge entspricht in etwa der zugegebenen.

Bei der anschließenden Desorption ergibt sich das in Abb. 32 wiedergegebene Spektrum. An der Partialdruckkurve des Kohlenmonoxids (Kurve 1 in Abb. 32) erkennt man bei 370 K den β_1 -Peak und bei 460 K den β_2 -Peak. Die Kohlenmonoxid-desorption entspricht somit völlig der Desorption eines bei 273 K allein mit Kohlenmonoxid belegten Nickelfilms (vgl. Abb. 25). Die Partialdruckkurve des Deuteriums (Kurve 2 in Abb. 32) hat bei 340 K ein Maximum, den α' -Peak. Die desorbierende Menge Deuterium macht nur wenige Promille der desorbierten Menge Kohlenmonoxid aus.

Bei 77 K findet eine zusätzliche Adsorption des Deuteriums auf einen mit Kohlenmonoxid vollständig belegten Nickelfilm nur bei laufender Kathode statt, das heißt, wenn das Deuterium bereits in der Gasphase atomisiert werden kann. Bei 273 K dagegen wird Deuterium - wenn auch wesentlich langsamer - ohne Atomisierung in

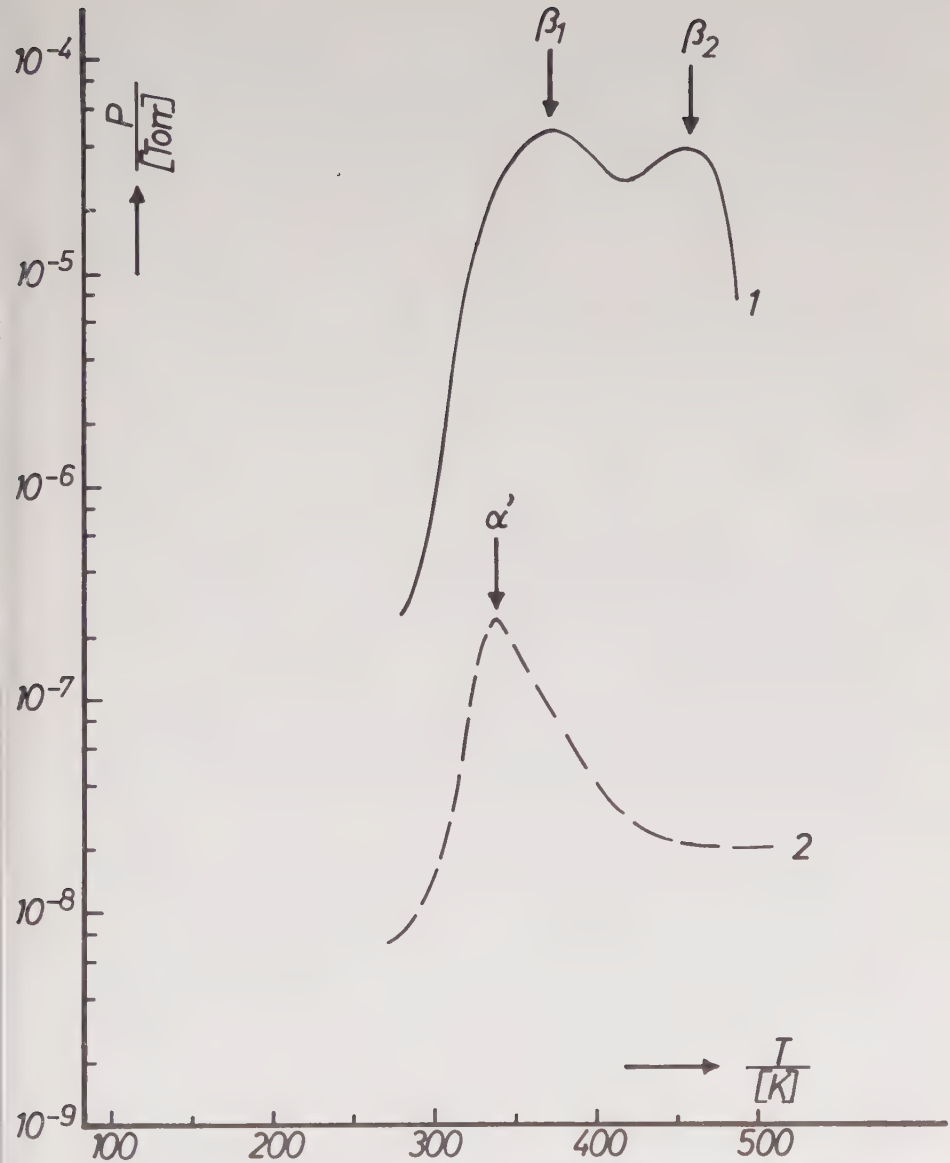


Abb. 32 Desorptionsspektren nach Belegung eines ca. 100 Å dicken Nickelfilms, bei 273 K mit Kohlenmonoxid bis $\theta = 0,9$ und mit Deuterium nach einstündigem Abpumpen der Gasphase

Kurve 1: CO-Partialdruck

Kurve 2: D_2 -Partialdruck

der Gasphase auf einem mit Kohlenmonoxid voll belegten Film adsorbiert. Es ist jedoch durchaus möglich, daß auch dieses Deuterium in atomarer Form vorliegt, wenn es auf restlichen, noch freien Adsorptionszentren dissoziativ adsorbiert wird und sich auf Grund der im Gegensatz zu 77 K vorhandenen Beweglichkeit der Adsorptionsphase in dieser verteilt.

Die Desorptionsspektren sprechen nicht dagegen, daß die Zustände α und α' identisch sind, denn die aus dem d -Zustand (Abb. 32) desorbierte Menge beträgt nur etwa 1 % des aus dem α -Zustand (Abb. 30) desorbierten, und es ist bekannt, daß mit Auffüllung eines Zustandes durchaus eine Verschiebung des Desorptionsmaximums um -40 Grad auftreten kann.

Eine Identifizierung wäre unter Umständen über die Polarisierung der Spezies möglich. Das im α -Zustand vorliegende Deuterium ist (s. oben) positiv polarisiert. Über den α' -Zustand läßt sich hier bislang noch nichts aussagen, da eine hinreichende Adsorption nur unter einem so hohen Gleichgewichtsdruck erfolgt, der eine Bestimmung des Oberflächenpotentials nach der verwendeten Methode verbietet.

Da das adsorbierte Deuterium fast quantitativ abgepumpt werden kann, bleibt eine ungestörte Kohlenmonoxidadsorptionsphase übrig, die das normale Kohlenmonoxid-desorptionsspektrum zeigt.

8.2 Adsorption von Kohlenmonoxid auf mit Deuterium vorbelegten Nickelfilmen

In diesem Kapitel wird über den Einfluß von präadsorbiertem Deuterium auf die anschließende Kohlenmonoxidadsorption auf Nickelfilmen berichtet. Die Messungen werden bei den Meßtemperaturen 77, 273 und 353 K durchgeführt.

8.2.1 Meßtemperatur 77 K. Meßergebnisse und ihre Diskussion

Bei 77 K wird ein Nickelfilm bis zu einem Gleichgewichtsdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr mit Deuterium belegt. Dies entspricht einer Belegung von $14 \cdot 10^{14}$ Molekeln Deuterium/cm². Anschließend wird bis zu einem Druck von etwa $5 \cdot 10^{-7}$ Torr abgepumpt und $11 \cdot 10^{14}$ Moleküle Kohlenmonoxid/cm² zugegeben.

Abb. 33 zeigt die Änderung des Filmwiderstandes (Kurve 1) und des Oberflächenpotentials (Kurve 2) in Abhängigkeit von der Belegung mit Deuterium (die durch dünne Linien miteinander verbundenen Meßpunkte ohne Kreis) und Kohlenmonoxid (die durch starke Linien miteinander verbundenen, mit einem Kreis umgebenen Meßpunkte). Der mit dem Ionisationsmanometer gemessene Gleichgewichtsdruck in der Gasphase wird von Kurve 3 wiedergegeben.

Die Änderung des Widerstandes und des Oberflächenpotentials bei der Belegung mit Deuterium entspricht den Ergebnissen bei der Adsorption von Deuterium bzw. Wasserstoff auf reinen Nickelfilmen. Die gegenüber früheren Messungen etwas größere Aufnahmekapazität des Films für Deuterium ist auf eine größere Oberflächenrauigkeit zurückzuführen.

Der Widerstandsverlauf der anschließenden Kohlenmonoxidadsorption zeigt bei niedrigen Belegungen n_{CO} einen schwächer als linearen Anstieg mit n_{CO} mit einer Anfangssteigung von $d \cdot d(\Delta p) / dn_{CO} = 1,2 \cdot 10^{-27} \Omega \text{cm}^4 / \text{Molekül CO}$. Sie liegt niedriger als bei der Kohlenmonoxidadsorption auf reinen Nickelfilmen ($1,9 \cdot 10^{-27} \Omega \text{cm}^4 / \text{Molekül CO}$). n_{CO} sind die zugegebenen Moleküle Kohlenmonoxid pro cm^2 geometrischer Oberfläche. Bei etwa $20 \cdot 10^{14}$ Teilchen Adsorbat/ cm^2 - dies entspricht $6 \cdot 10^{14}$ Molekülen Kohlenmonoxid/ cm^2 - zeigt sich ein Wendepunkt in der Widerstandskurve. Die Steigung der Kurve nimmt zu, und sie wird proportional zur Belegung mit Kohlenmonoxid.

Der Gleichgewichtsdruck in der Gasphase steigt bei den anfänglichen Kohlenmonoxidzugaben von Werten unter $1 \cdot 10^{-6}$ Torr langsam bis zu einem Wert von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr bei $19,5 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/ cm^2 . Ab dieser Belegung steigt der Gleichgewichtsdruck steiler an, und die Änderung des Drucks beträgt dann pro Zugabe Kohlenmonoxid etwa $1 \cdot 10^{-5}$ Torr. Der steilere Anstieg des Gleichgewichtsdrucks beginnt etwa bei derselben Belegung, bei der der Wendepunkt in der Widerstandskurve auftritt.

Aus dem geringen Gleichgewichtsdruck bei den ersten Kohlenmonoxidzugaben kann man schließen, daß kein Deuterium ausgetauscht wird. Der Wendepunkt in der Widerstandskurve und das steilere Ansteigen des Gleichgewichtsdruckes ab diesem Punkt lassen auf eine

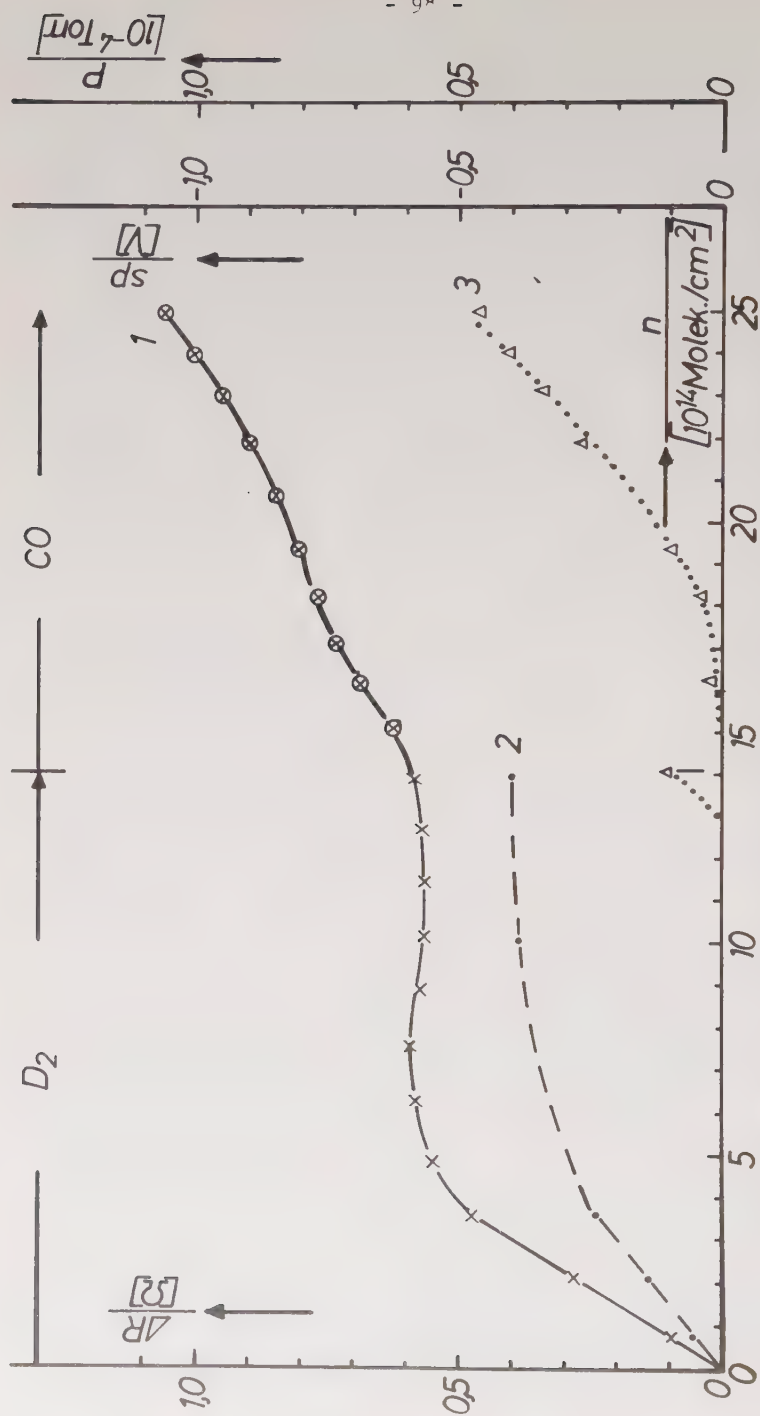


Abb. 33 Änderung des Widerstandes (Kurve 1) und des Oberflächenpotentials (Kurve 2) eines 128 Å dicken Nickelfilms in Abhängigkeit von der Füllung mit Deuterium (Messpunkte ohne Kreis) und Kohlenmonoxid (-); Kreis umgebene Messpunkte) bei 77 K. Kurve 3 stellt den Gleichgewichtsdruck in der Gasphase dar.

Änderung des Adsorptionsverhaltens schließen. Geht man davon aus, daß alles Gas in der Gasphase aus Deuterium besteht, so werden maximal $0,3 \cdot 10^{14}$ Moleküle Deuterium/cm² von Kohlenmonoxid verdrängt. Gleichzeitig findet bei 77 K keine Readsorption des molekularen Deuteriums auf einem mit Kohlenmonoxid belegten Film statt (vgl. Abschnitt 8.1).

8.2.2 Meßtemperatur 273 K. Meßergebnisse

Bei 273 K werden zwei Filme untersucht. Bei einem wird die Gasphase unbeeinflusst über dem Film stehengelassen, beim anderen wird die Gasphase nach jeder Zugabe in den Gasvorratskolben GV abgepumpt.

8.2.2.1 Koadsorption ohne Abpumpen der Gasphase

Zuerst werden $4,6 \cdot 10^{14}$ Moleküle Deuterium/cm² bei 273 K adsorbiert. Dann gibt man so lange Kohlenmonoxid zu, bis der Partialdruck dieses Gases in der überstehenden Gasphase größer als $5 \cdot 10^{-6}$ Torr wird.

Abb. 34 zeigt die Änderung des Filmwiderstandes (Kurve 1) und des Oberflächenpotentials (Kurve 2) in Abhängigkeit von der Belegung mit Deuterium und Kohlenmonoxid. Die Meßpunkte haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 33. Das Oberflächenpotential wird nur in dem Belegungsbereich gemessen, in dem kein merklicher Deuteriumpartialdruck in der Gasphase auftritt. In Abb. 34 ist zusätzlich die Schwerpunktskurve der differentiellen Adsorptionswärme (Kurve 3) aufgenommen. Sie wurde von Schroll (69) bei der Kohlenmonoxidadsorption auf einem mit Wasserstoff vorbelegten Nickelfilm gemessen.

Die Änderung des Widerstandes, des Oberflächenpotentials und der Verlauf der Adsorptionswärme bei der Belegung mit Deuterium bzw. Wasserstoff entsprechen den Ergebnissen bei der Adsorption dieser Gase auf reinen Nickelfilmen. Die Vorbelegung mit Deuterium ist etwa halb molekular, da das Widerstandsmaximum erreicht ist.

Der Widerstandsverlauf bei der anschließenden Kohlenmonoxidadsorption zeigt einen charakteristischen Verlauf mit der Belegung. Im Bereich von $4,6$ bis $11 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² erhält man einen schwächer als linearen Anstieg mit der Kohlenmonoxidbele-

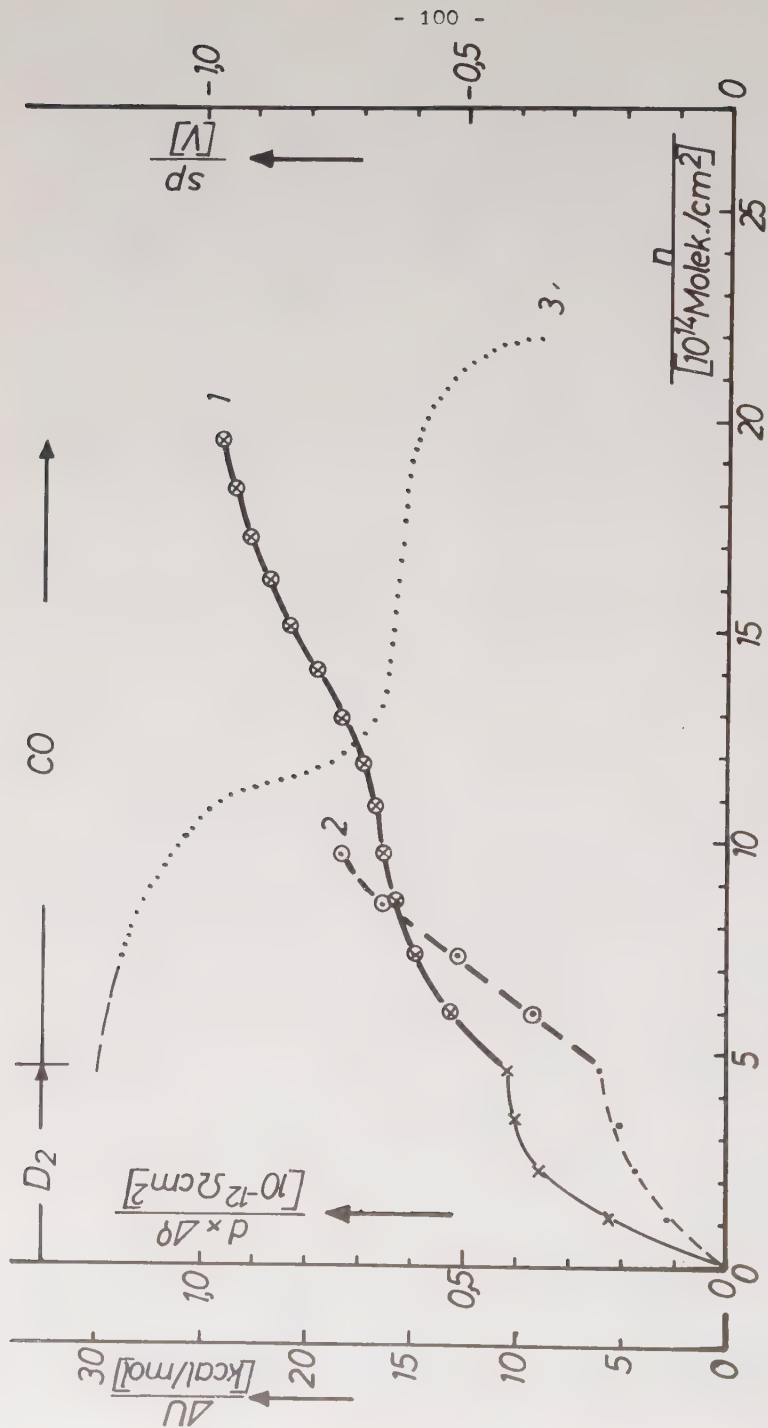


Abb. 34 Änderung des mit der Schichtdicke d multiplizierten spezifischen, flächenbezogenen, Oberflächenpotentials (ΔU) und des Oberflächenpotentials ($d \times \Delta Q$) eines Nickelfilms bei der Adsorption von Deuterium (Messpunkte ohne Kreis) und Kohlenmonoxid (mit Kreis umgebene Messpunkte). Kurve 3 stellt die Schwerpunktskurve der differentiellen Adsorptionswärme dar (69). $T = 273 \text{ K}$

gung n_{CO} . Die Anfangssteigung $d \cdot d(\Delta p) / dn|_{n_{\text{CO}} \rightarrow 0}$ beträgt $0,8 \cdot 10^{-27} \Omega \text{cm}^4 / \text{Molekül CO}$. Sie liegt damit um den Faktor 2,4 niedriger als bei reiner Kohlenmonoxidadsorption (vgl. Abschnitt 7.1). Bei einer Belegung von etwa 11 bis $12 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/ cm^2 tritt ein deutlicher Wendepunkt in der Widerstandskurve auf. Bei weiteren Kohlenmonoxidzugaben steigt der Widerstand wieder schwächer als linear mit der Kohlenmonoxidbelegung an.

Das Oberflächenpotential sinkt bei der anfänglichen Kohlenmonoxidadsorption proportional zur Belegung n_{CO} mit einer Steigung von $-1,06 \cdot 10^{-15} \text{ Vcm}^2 / \text{Molekül CO}$. Bei reiner Kohlenmonoxidadsorption beträgt die Steigung des Oberflächenpotentials $-1,14 \cdot 10^{-15} \text{ Vcm}^2 / \text{Molekül CO}$. Bei $8,5 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/ cm^2 erhält man ein Abknicken der Kurve. Bei etwa $10 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/ cm^2 wird die Messung des Oberflächenpotentials abgebrochen, da Deuterium in der Gasphase auftritt.

Die Adsorptionswärme zeigt bei der Kohlenmonoxidadsorption, wie der Widerstand, einen charakteristischen Verlauf mit der Belegung.

Im gestrichelten Bereich der Kurve 3 kann man die Adsorptionswärme nur ungenau bestimmen, da bei Verwendung des Adsorptionskalorimeters unbekannte Mengen Kohlenmonoxid an den Glaswänden adsorbiert werden. Bis zu einem Belegungsbereich von etwa $11 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/ cm^2 zeigt die Adsorptionswärme einen Verlauf, wie er auch bei reiner Kohlenmonoxidadsorption bei geringen Belegungen beobachtet wird. Zwischen 11 und $12 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/ cm^2 sinkt sie auf einen Wert von 16 kcal/Mol ab. Auf diesem Wert bleibt sie bis etwa $19 \cdot 10^{14}$ Teilchen Adsorbat/ cm^2 . Der Übergang in das Plateau liegt im selben Belegungsbereich, in dem auch der Wendepunkt der Widerstandskurve liegt. Oberhalb einer Belegung von $19 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/ cm^2 sinkt die Adsorptionswärme dann schnell auf kleine Werte.

Die Gasphase wird etwa 5 Minuten nach jeder Zugabe durch eine geringe Gasentnahme massenspektrometrisch analysiert. Der Verlauf des Gesamtdrucks und der Partialdrucke von Helium, Methan, Deuterium und Kohlenmonoxid in Abhängigkeit von der zugegebenen Gasmenge sind in Abb. 35 wiedergegeben.

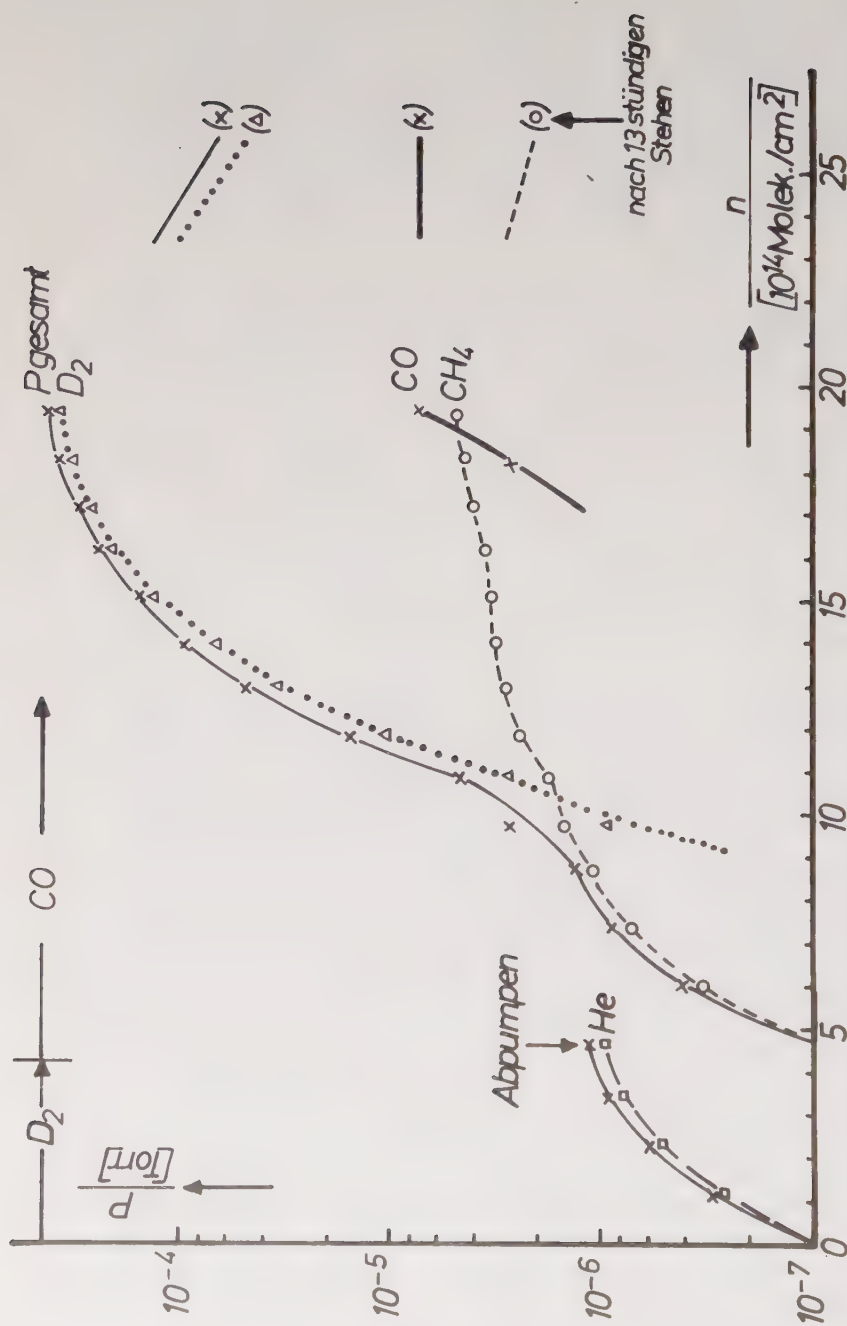


Abb. 35 Verlauf des Gesamtdruckes und der Partialdrücke von Helium, Methan, Deuterium und Kohlenmonoxid bei der Belagerung eines Nickelfilms mit Deuterium und Kohlenmonoxid bei 273 K und nach 13stündigem Stehen

Bei der Deuteriumbelegung steigt der Gleichgewichtsdruck in der Gasphase pro Belegungsschritt um etwa $3 \cdot 10^{-7}$ Torr auf $1,1 \cdot 10^{-6}$ Torr. Man erkennt aus Abb. 35, daß die Gasphase zu mehr als 90 % aus Helium besteht. Das Helium diffundiert bei der Lagerung durch die dünnen Glaswände der Zertrümmerungsventile der Ampullen. Nach der letzten Deuteriumzugabe wird das überstehende Helium abgepumpt. Der Druck in der Gasphase liegt dann unter $1 \cdot 10^{-7}$ Torr.

Bei den ersten drei Kohlenmonoxidzugaben steigt der Druck in der Gasphase pro Belegungsschritt um ungefähr $4 \cdot 10^{-7}$ Torr an. Die Analyse zeigt, daß die Gasphase praktisch nur aus Methan besteht. Methan gelangt bei der Herstellung des Kohlenmonoxids in die Ampullen (vgl. Abschnitt 4). Die Partialdrucke anderer Gase liegen unter $1 \cdot 10^{-7}$ Torr.

Nach der vierten Kohlenmonoxidzugabe bei etwa $10 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² erhält man einen Deuteriumpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ Torr in der Gasphase. Diese Belegung entspricht ungefähr der monomolekularen Beladung dieses Nickelfilms bezüglich der Deuteriumadsorption. Man geht dabei davon aus, daß die halb molekulare Belegung beim Widerstandsmaximum liegt. Der Deuteriumpartialdruck steigt bei den weiteren Kohlenmonoxidzugaben stark an und erreicht bei einer Belegung von $19,5 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² einen Wert von $3,5 \cdot 10^{-4}$ Torr. Die Gasphase besteht hier zu über 99 % aus Deuterium.

Nachdem Deuterium in der Gasphase vorhanden ist, handelt es sich nicht mehr um einen Gleichgewichtsdruck. Der Druck nimmt nämlich langsam mit der Zeit ab. Durch Analyse der Gasphase zu verschiedenen Zeitpunkten nach den einzelnen Zugaben erkennt man, daß das Deuterium aus der Gasphase verschwindet und erneut langsam auf dem Film adsorbiert wird. Dieser Readsorptionsvorgang wurde bereits bei der Zugabe von Deuterium auf einem mit Kohlenmonoxid vollbelegten Nickelfilm beobachtet (vgl. Abschnitt 8.1).

Der Methanpartialdruck nimmt bei jeder Kohlenmonoxidzugabe um etwa $4 \cdot 10^{-7}$ Torr zu und beträgt schließlich $4 \cdot 10^{-6}$ Torr. In geringen Mengen tritt unterschiedlich deuteriertes Methan auf.

Ab einer Belegung von $18,3 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² tritt Kohlenmonoxid in der Gasphase auf. Schroll (69) hat gefunden, daß bei weiteren Kohlenmonoxidzugaben der Partialdruck dieses Gases steil ansteigt, gleichzeitig sinkt der Deuteriumpartialdruck ab. Dies bedeutet, daß kein weiteres Deuterium verdrängt wird, sondern nur noch Readsorption des Deuteriums erfolgt.

Vergleicht man Abb. 34 und Abb. 35, so erkennt man, daß der Anstieg des Deuteriumpartialdrucks in demselben Belegungsbereich erfolgt, in dem der Wendepunkt der Widerstandskurve und der Übergang zum Plateau in der Adsorptionswärmekurve liegen.

In Abb. 35 sind zusätzlich der Gesamtdruck und die Partialdrucke eingetragen, die man findet, wenn die Gasphase 13 Stunden über dem Film steht. Der Gesamtdruck sinkt in diesem Zeitraum von $4 \cdot 10^{-4}$ Torr auf einen Wert von $6 \cdot 10^{-5}$ Torr. In gleichem Maße sinkt der Deuteriumpartialdruck von $3,5 \cdot 10^{-4}$ Torr auf $4 \cdot 10^{-5}$ Torr, das heißt, das Deuterium wird erneut langsam adsorbiert. Der Kohlenmonoxidpartialdruck bleibt konstant. Der Methanpartialdruck nimmt um die Hälfte ab. Um die gleiche Druckdifferenz nimmt das unterschiedlich deuterierte Methan zu (nicht eingezeichnet). Man kann deshalb annehmen, daß diese Produkte sich nicht aus Kohlenmonoxid und Deuterium, sondern durch Isotopenaustausch aus Methan und Deuterium bilden.

In Abb. 36 ist die etwa 5 Minuten nach den einzelnen Kohlenmonoxidzugaben in der Gasphase vorhandene Deuteriummenge gegen die gesamte zugegebene Gasmenge aufgetragen. Ab $11 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² steigt die in der Gasphase vorhandene Menge Deuterium an. Ab etwa $14 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² erhält man einen linearen Anstieg der Deuteriummenge in der Gasphase mit den Kohlenmonoxidzugaben. Bei $19,5 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² befinden sich $2,3 \cdot 10^{14}$ Moleküle Deuterium/cm² in der Gasphase, dies entspricht etwa der Hälfte der anfänglich zugegebenen Menge dieses Gases. Nach 13stündigem Stehen enthält die Gasphase nur noch $0,2 \cdot 10^{14}$ Moleküle Deuterium/cm².

8.2.2.2 Koadsorption mit Abpumpen der Gasphase

Bei der oben beschriebenen Messung kann infolge der Deuteriumreadsorption keine eindeutige Aussage über die tatsächlich ausgetauschte Deuteriummenge gemacht werden. Deshalb wird bei diesem

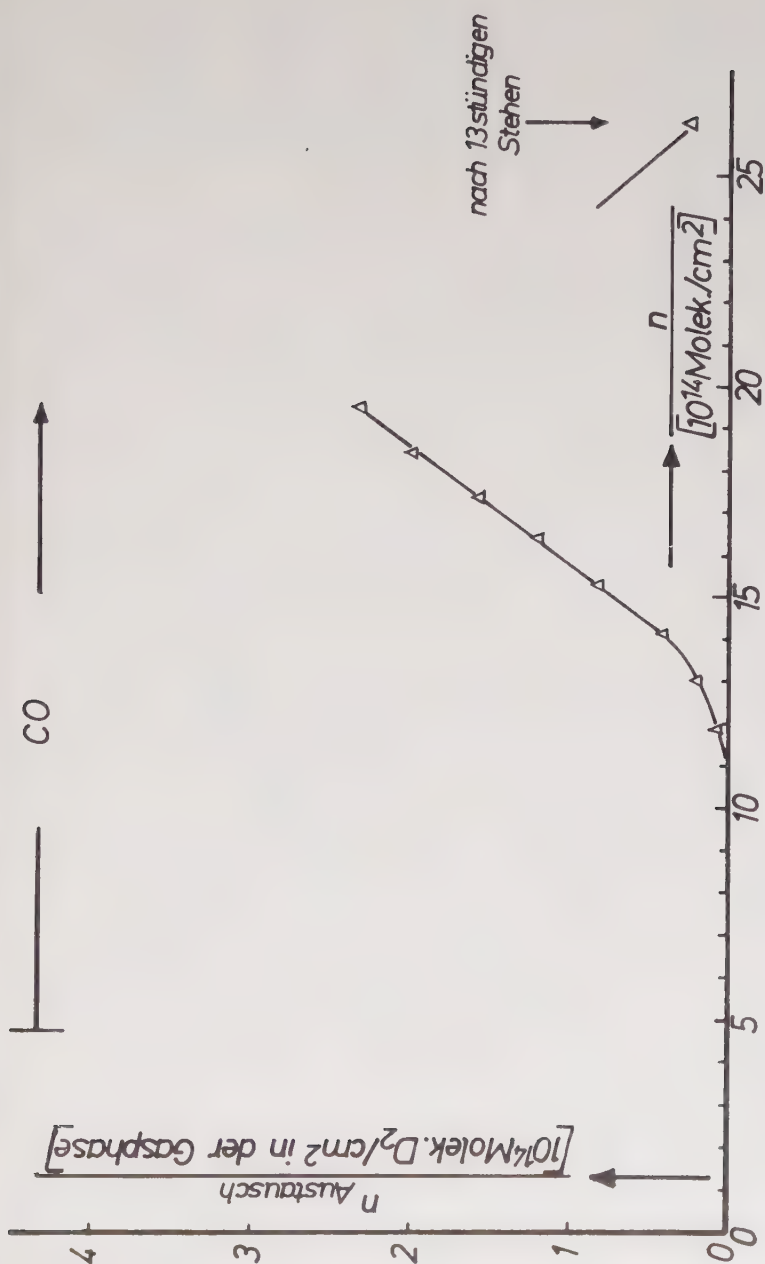


Abb. 36 Die in der Gasphase vorhandene Deuteriummenge in Abhängigkeit von der zugeführten Menge Deuterium und Kohlenmonoxid bei 273 K

Versuch die Gasphase nach jeder Gaszugabe analysiert und dann in den Gasvorratskolben GV gepumpt. Die dort gesammelte Menge wird ebenfalls massenspektrometrisch analysiert.

Es werden $4,1 \cdot 10^{14}$ Moleküle Deuterium/cm² adsorbiert, anschließend gibt man so lange Kohlenmonoxid zu, bis der Partialdruck dieses Gases ansteigt.

Abb. 37 zeigt die Änderung des Filmwiderstandes (Kurve 1) und des Oberflächenpotentials (Kurve 2) in Abhängigkeit von der Belegung mit Deuterium (Meßpunkte ohne Kreis) und Kohlenmonoxid (die von einem Kreis umgebenen Meßpunkte). Die durch ein Quadrat gekennzeichneten Meßpunkte stellen den nach dem Abpumpen der Gasphase geänderten Widerstand dar; sie sind durch starke Linien miteinander verbunden. Das Oberflächenpotential wird immer nach dem Abpumpen der Gasphase gemessen.

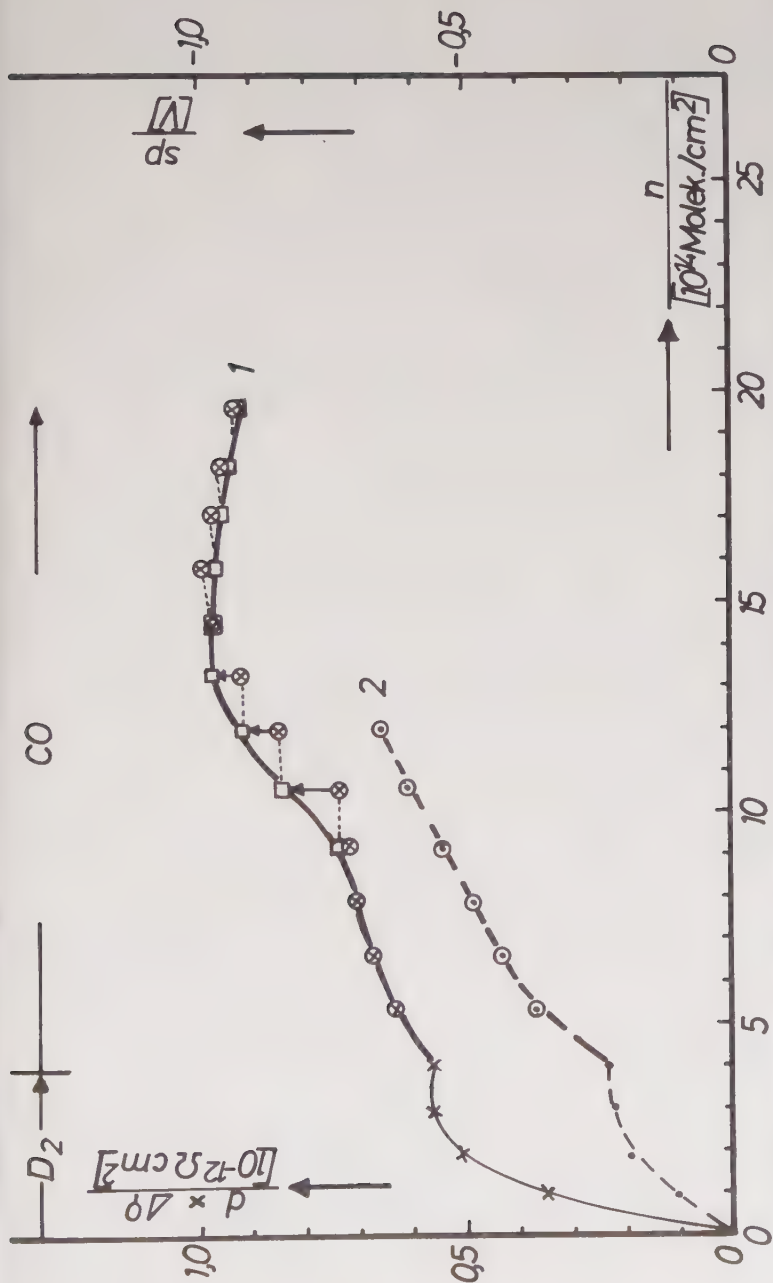
Widerstandsänderung und Oberflächenpotentialänderung bei der Deuteriumadsorption entsprechen den Ergebnissen bei Adsorption dieses Gases auf reinen Nickelfilmen. Die Vorbelegung mit Deuterium ist wieder halb molekular, da das Widerstandsmaximum erreicht ist.

Auch bei diesem Versuch erhält man bei der Deuteriumadsorption in der Gasphase einen Heliumpartialdruck von $4 \cdot 10^{-7}$ Torr pro Zugabe. Beim Abpumpen verändert sich der Widerstand nicht. Die Analyse des abgepumpten Gases zeigt nur Helium.

Bei den anschließenden ersten drei Kohlenmonoxidzugaben erhält man etwa den gleichen Widerstandsverlauf wie bei obigem Versuch. Die Anfangssteigung beträgt $0,54 \cdot 10^{-27} \Omega \text{cm}^4 / \text{Molekül CO}$. Sie ist also um den Faktor 3,5 kleiner als bei reiner Kohlenmonoxidadsorption. Das Oberflächenpotential zeigt die gleiche Anfangssteigung, knickt allerdings früher ab und verläuft mit geringerer Steigung proportional zur zugegebenen Menge Kohlenmonoxid.

In der Gasphase tritt praktisch nur Methan mit einem Partialdruck von etwa $1,5 \cdot 10^{-6}$ Torr pro Zugabe auf. Auch das abgepumpte Gas besteht nur aus Methan.

Nach der vierten Kohlenmonoxidzugabe bei $9,5 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² erhält man in der Gasphase fünf Minuten nach der Zu-



Abba 37 Änderung des mit der Schichtdicke d multiplizierten spezifischen Widerstandes (Kurve 1) und des Oberflächenpotentials (Kurve 2) eines Nickelfilms bei der Adsorption von Deuterium (Messpunkte ohne Kreise) und Kohlenmonoxid (Messpunkte mit Kreise). Die Quadrate geben den geänderten Widerstand nach Abpumpen (Pfeile) des verdrängten Deuteriums wieder. MT 273 K

gabe einen Deuteriumpartialdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ Torr. Diese Belegung entspricht etwa der monomolekularen Beladung des Films bezüglich Deuterium. Beim Abpumpen erhält man eine geringfügige Erhöhung des Widerstandes. Das abgepumpte Gas hat also den Widerstand erniedrigt. Eine Analyse zeigt, daß im Gasvorratskolben zu 98 % Deuterium und etwa 2 % Methan enthalten sind.

Bei den folgenden acht Kohlenmonoxidzugaben bis zu einer Belegung von $19,5 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² erhält man nur eine geringfügige Änderung des Filmwiderstandes (gepunktete Linien in Abb. 37). Die überstehende Gasphase enthält 5 Minuten nach den einzelnen Zugaben ungefähr $2 \cdot 10^{-6}$ Torr Deuterium. Beim Abpumpen beobachtet man bis zu einer Belegung von $13,5 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² eine starke Zunahme des Widerstandes (Pfeile in Abb. 37), später ändert er sich praktisch nicht mehr.

Verbindet man die Widerstandswerte, die nach dem Abpumpen erreicht sind, miteinander, so erhält man einen Wendepunkt in der Widerstandskurve, der stärker ausgeprägt ist als beim vorhergehenden Versuch. Der Wendepunkt liegt erneut bei der Belegung, bei der Deuterium in der Gasphase auftritt. Bei $14,5 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² bildet sich ein Maximum in der Widerstandskurve aus. Der Maximalwert der mit der Schichtdicke multiplizierten Änderung des spezifischen Widerstandes $d \cdot \Delta \rho_{\max}$ beträgt $1,0 \cdot 10^{-12} \Omega \text{cm}^2$. Dies entspricht der maximalen Widerstandsänderung bei reiner Kohlenmonoxidadsorption.

Mit Ausnahme der letzten Kohlenmonoxidbelegung befinden sich fünf Minuten nach der Zugabe nur Deuterium und Methan von etwa vergleichbarem Partialdruck in der Gasphase. Nach der letzten Gaszugabe tritt neben diesen Gasen auch ein Kohlenmonoxidpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ Torr auf.

In Abb. 38 ist die in den Gasvorratskolben abgepumpte Deuteriummenge gegen die gesamte zugegebene Gasmenge aufgetragen. Beim ersten Abpumpschritt, bei dem Deuterium auftritt, werden $0,35 \cdot 10^{14}$ Moleküle Deuterium/cm² abgepumpt. Nach den nächsten sieben Kohlenmonoxidzugaben werden jeweils zwischen $0,4$ und $0,6 \cdot 10^{14}$ Moleküle Deuterium/cm² abgepumpt. Nach der letzten Zugabe sind es nur noch ungefähr $0,3 \cdot 10^{14}$ Moleküle Deuterium/cm².

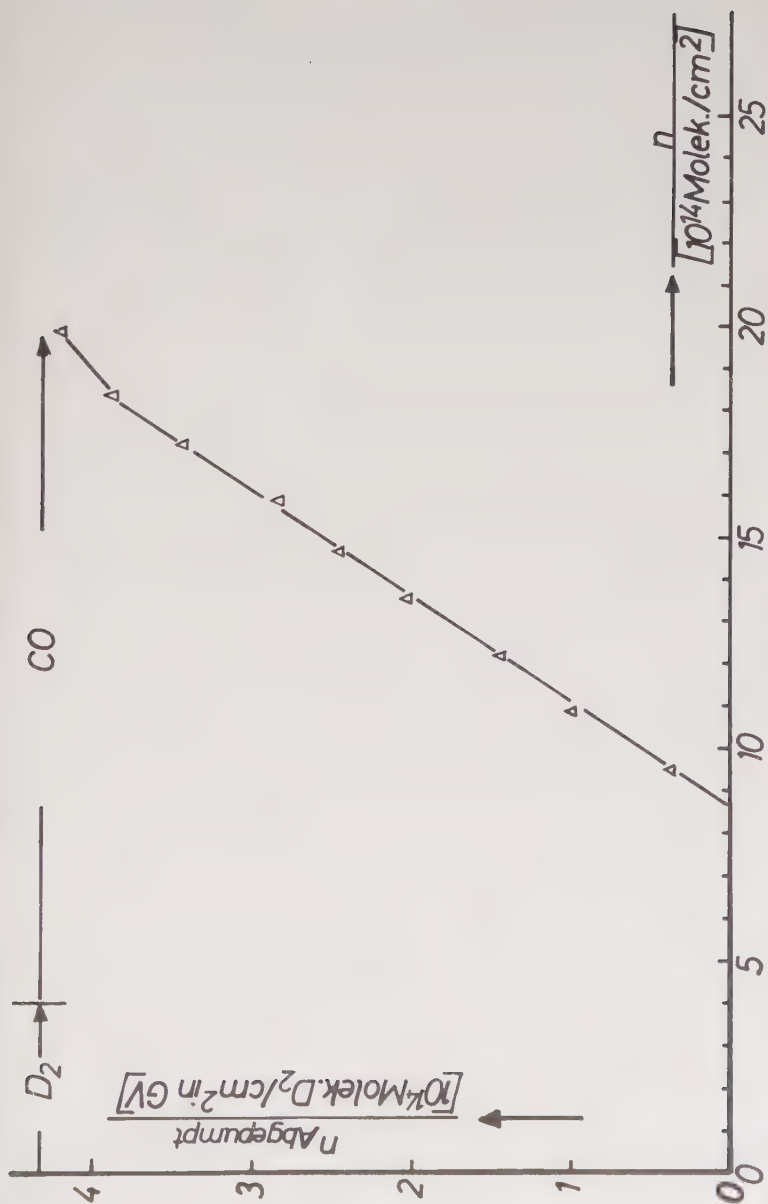


Abb. 38 Die in den Gasvorratskolben GV abgepumpte Deuteriummenge in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge Deuterium und Kohlenmonoxid bei 273 K

Gleichzeitig werden hier bereits etwa $0,2 \cdot 10^{14}$ Moleküle Kohlenmonoxid/cm² abgepumpt.

Insgesamt befinden sich am Schluß $4,2 \cdot 10^{14}$ Moleküle Deuterium/cm² im Gasvorratskolben. Dies entspricht innerhalb der Fehlergrenze der anfänglich adsorbierten Deuteriummenge.

In der Gasphase tritt unterschiedlich deuteriertes Methan in geringer Konzentration auf - etwa 0,5 % der abgepumpten Deuteriummenge. Jedoch dürfte es sich auch hier nicht um Reaktionsprodukte zwischen Kohlenmonoxid und Deuterium, sondern um einen Isotopenaustausch zwischen Methan und Deuterium handeln. Ein solcher Austausch ist auch ohne Gegenwart eines Nickelfilms nach einiger Zeit zu beobachten.

8.2.2.3 Diskussion der Meßergebnisse bei 273 K

Die Adsorption des Deuteriums bis zur halben Monoschicht bei 273 K ist eine unbeeinflusste Adsorption auf reiner Nickeloberfläche. Die nachfolgende Kohlenmonoxidadsorption ist in drei Bereiche einteilbar. Der erste reicht bis zum Beginn des ersten steilen Abfalls der Adsorptionswärme, der zweite umfaßt das Plateau der Adsorptionswärme, der dritte den Bereich hinter diesem Plateau.

Betrachtet man die ersten Kohlenmonoxidbelegungsschritte bis zum Wendepunkt in der Widerstandskurve, so erkennt man:

1. Es tritt weder Deuterium noch Kohlenmonoxid in der Gasphase auf, das heißt es wird alles Kohlenmonoxid adsorbiert und kein Deuterium verdrängt.

2. Das Oberflächenpotential hat etwa dieselbe Steigung wie bei unbeeinflusster Kohlenmonoxidadsorption.

3. Auch die Adsorptionswärme zeigt einen Verlauf, wie er bei reiner Kohlenmonoxidadsorption in kleinen Belegungsbereichen gefunden wird. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu dem Befund von Klemperer und Stone (10), die bei der Kohlenmonoxidadsorption auf präadsorbiertem Wasserstoff eine Adsorptionswärme von 58 kcal/Mol fanden.

Die angeführten Tatsachen sprechen dafür, daß die Adsorption von Kohlenmonoxid durch präadsorbiertes Deuterium im Belegungsbe-

reich bis etwa $10 \cdot 10^{14}$ Molekülen/cm² - das würde im System Nickel/Deuterium einer monomolekularen Belegung entsprechen - praktisch nicht beeinflusst wird. Eine ähnlich weitgehend unbeeinflusste Adsorption in diesem Belegungsbereich wurde bereits bei der Wasserstoffbelegung auf präadsorbiertes Kohlenmonoxid gefunden (vgl. Abschnitt 8.1 und Zitate (69) und (92)).

Der Widerstandsanstieg bei der Kohlenmonoxidbelegung bis $10 \cdot 10^{14}$ Moleküle Adsorbat/cm² zeigt jedoch eine Anfangssteigung, die etwa um den Faktor 3 geringer ist als bei der Adsorption des Kohlenmonoxids auf reinen Nickelfilmen.

Dies deutet darauf hin, daß in der Adsorptionsphase doch eine gewisse Wechselwirkung stattfinden muß. Später wird darauf genauer eingegangen werden.

Ab etwa 10 bis $11 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm², das heißt im zweiten Bereich der Kohlenmonoxidadsorption tritt Deuterium in der Gasphase auf. Das zugegebene Kohlenmonoxid verdrängt also das Deuterium aus der Adsorptionsphase. Gleichzeitig sinkt die Adsorptionswärme auf den Wert von 16 kcal/Mol und bleibt auf diesem Wert bis zu einer Belegung von $19 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm².

Der gemessene Wärmeeffekt bei der Adsorption von Kohlenmonoxid in diesem Belegungsbereich setzt sich also aus der Differenz der Adsorptionswärme des Kohlenmonoxids und der Desorptionswärme des Wasserstoffs zusammen. Man muß dabei die adsorbierten und desorbierten Kohlenmonoxid- bzw. Deuteriummengen berücksichtigen. Die desorbierte Deuteriummenge pro Kohlenmonoxidbelegungsschritt ist aus Abb. 38 zu entnehmen. Setzt man zusätzlich an, daß die Desorptionswärme beim Wasserstoff ungefähr gleich der Adsorptionswärme ist (94), so berechnet sich die wahre Adsorptionswärme der Kohlenmonoxidadsorption im Belegungsbereich 11 bis $19 \cdot 10^{14}$ Moleküle Adsorbat/cm² zu 25 kcal/Mol. Sie stimmt damit genau mit den Adsorptionswärmewerten bei der reinen Kohlenmonoxidadsorption im Belegungsbereich $0,4 < \theta < 0,6$ überein.

Der Widerstand steigt bei beiden Versuchen im zweiten Bereich der Kohlenmonoxidadsorption erneut an, obwohl er bei reiner Kohlenmonoxidadsorption in diesem Belegungsbereich bereits einem Maximum zustrebt. Dieser Unterschied kann mit Hilfe des zweiten Versuchs

geklärt werden. Beim Abpumpen des präadsorbierten Deuteriums erhält man nämlich eine Widerstandserhöhung. Das abpumpbare Deuterium erniedrigt also im adsorbierten Zustand den Widerstand. Bei der Verdrängung des Deuteriums kommt also zur geringen Widerstandserhöhung durch das Kohlenmonoxid die Widerstandserhöhung durch die Desorption des Deuteriums hinzu.

Beim zweiten Versuch zeigt der Widerstandsverlauf nach Abpumpen des substituierten Deuteriums ein Maximum mit $d \cdot \Delta \rho_{\max} = 1 \cdot 10^{-12} \Omega \text{cm}^2$. Dieser Wert wird auch bei reiner Kohlenmonoxidadsorption gefunden (vgl. Abschnitt 7). Der Verlauf der Widerstandskurve nach Abpumpen des Deuteriums gleicht dem Verlauf bei reiner Kohlenmonoxidadsorption.

Das Widerstandsverhalten deutet wie die Adsorptionswärme darauf hin, daß das Kohlenmonoxid auch bei Gegenwart von präadsorbiertem Deuterium im gleichen Zustand vorliegt wie bei unbeeinflusster Kohlenmonoxidadsorption.

Wenn das Deuterium ursprünglich unter Widerstandserhöhung adsorbiert worden war (bis zu einer Belegung von n_{D_2}), bei der Desorption im zweiten Bereich der Kohlenmonoxidbelegung den Widerstand aber ebenfalls erhöht, dann muß es in dem dazwischen liegenden Bereich vom ursprünglichen Zustand in einen neuen überführt worden sein. Dies kann nur durch die Gegenwart des Kohlenmonoxids geschehen sein. Damit erklärt sich aber auch, weshalb bei der anfänglichen Kohlenmonoxidbelegung im Vergleich zur Kohlenmonoxidadsorption auf reinen Nickelfilmen zu kleine Widerstandsänderungen beobachtet werden: Der Widerstandserhöhung durch Kohlenmonoxid läuft die Umkehr der Widerstandsbeeinflussung durch das Deuterium entgegen.

Das gleiche Widerstandsverhalten fanden Cukr, Merta, Adámek und Ponec (15) bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf Eisenfilmen, auf denen Wasserstoff präadsorbiert war. Sie entwickeln ein Modell, das auch zur Interpretation der hier diskutierten Ergebnisse geeignet ist.

Auch nach ihrer Vorstellung wird bei der anfänglichen Kohlenmonoxidadsorption der Wasserstoff, der ursprünglich mit Widerstandserhöhung adsorbiert ist, in eine Spezies übergeführt, die den Widerstand erniedrigt.

An folgendem Schema soll noch einmal diese Vorstellung verdeutlicht werden:

Deuterium	+CO	Deuterium	+CO	Deuterium
mit	+	mit	+	gasförmig
Widerstandserhöhung	1	Widerstands-	2	
		erniedrigung		

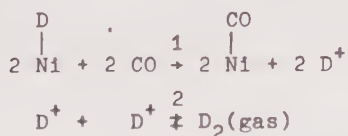
Schritt 1 bedeutet die Umwandlung des Deuteriums bei der Adsorption von Kohlenmonoxid bis zum Auftreten von Deuterium in der Gasphase. Schritt 2 bezeichnet die Adsorption von Kohlenmonoxid unter gleichzeitiger Verdrängung von Deuterium in die Gasphase. Das verdrängte Deuterium kann dann wieder langsam readsorbiert werden.

Oberhalb einer Belegung von $19 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² sinkt die Adsorptionswärme schnell auf kleine Werte ab. Gleichzeitig tritt hier das erste Mal Kohlenmonoxid in der Gasphase auf. Dies deutet darauf hin, daß die Adsorptionsphase bezüglich Kohlenmonoxid fast gesättigt ist.

Die Aufnahmekapazität der Nickelfilme bezüglich Kohlenmonoxid ist bei Vorbelegung mit Deuterium ungefähr dieselbe wie ohne Deuteriumpräadsorption.

Die zur vollständigen Verdrängung des Deuteriums notwendige Kohlenmonoxidmenge vom Beginn der Substitution an beträgt etwa 2 Moleküle Kohlenmonoxid pro ein verdrängtes Molekül Deuterium.

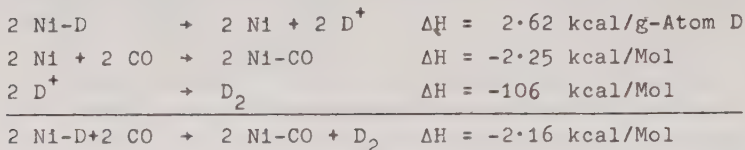
Ausgehend von diesem Zahlenverhältnis, das auch von Schroll (69) gefunden wurde, kann man folgende Substitutionsreaktion formulieren:



Ni-D und Ni-CO bedeuten dabei die jeweiligen auf Nickel adsorbierten Spezies. Das Symbol D⁺ soll ein Deuteriumatom andeuten, das aus seinem ursprünglichen Adsorptionsplatz verdrängt worden ist und nach Rekombination desorbieren kann. Zu dieser Rekombination muß eine Oberflächendiffusion möglich sein.

Im folgenden wird die Thermodynamik dieser Reaktion betrachtet.

Die Enthalpieänderung der Verdrängungsreaktion ergibt sich aus folgendem Schema.



Die Bindungsenergie des Deuteriums berechnet sich dabei aus der Adsorptionswärme, ΔH = -18 kcal/Mol (62), und der Dissoziationsenergie des Deuteriummoleküls, ΔH = 106 kcal/Mol (95), zu 62 kcal/g-Atom D. Die Bindungsenergie des Kohlenmonoxids ist gleich der Adsorptionswärme - 25 kcal/Mol bei θ = 0,5 (69). Der gefundene Wert von -16 kcal/Mol für die angesetzte Substitutionsreaktion stimmt gut mit den von Schroll (69) gemessenen Adsorptionswärmen bei der Adsorption von Kohlenmonoxid bei gleichzeitiger Verdrängung von Wasserstoff überein (Plateau in Abb. 34).

Dies ist ein weiterer Beweis dafür, daß Kohlenmonoxid auch beim Austausch von Deuterium mit derselben Energie adsorbiert wird wie bei reiner Kohlenmonoxidadsorption.

Thermodynamisch ist eine Reaktion dann möglich, wenn die Änderung der freien Enthalpie (ΔG) negativ ist. Um aus der Substitutionsenthalpie ΔG bestimmen zu können, muß man eine Abschätzung der Entropieänderung durchführen.

Die Entropieänderung ΔS der Reaktion



ergibt sich zu

$$\begin{aligned} \Delta S &= \left(\frac{1}{2} S_{\text{D}_2} + S_{\text{Ni-CO}} \right) - (S_{\text{CO}} + S_{\text{Ni-D}}) \\ &= \left(\frac{1}{2} S_{\text{D}_2} - S_{\text{CO}} \right) + (S_{\text{Ni-CO}} - S_{\text{Ni-D}}) \end{aligned}$$

Der erste Term läßt sich gut abschätzen, da die Entropien der Gase S_{D₂} und S_{CO} tabelliert sind (95). Setzt man die Werte ein, so er-

hält man bei 273 K

$$\left(\frac{1}{2} S_{D_2} - S_{CO}\right)_{273 K} = \left(\frac{1}{2} \cdot 34,4-47,2\right) \cdot 10^{-3} \text{ kcal/Grad Mol} \\ = -30,0 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/Grad Mol}$$

Eine Abschätzung des zweiten Entropieterms gelingt über eine Betrachtung der Freiheitsgrade der Komplexe Ni-C und Ni-CO. Bei 273 K haben beide zwei Translationsfreiheitsgrade, bei 77 K keinen Translationsfreiheitsgrad. Wegen der linearen Bindung besitzen beide keine Rotationsfreiheitsgrade. Die Schwingung des Kohlenmonoxidmoleküls ist auch bei 273 K noch nicht angeregt. Man kann daraus schließen, daß Ni-CO und Ni-D vergleichbare Entropien besitzen.

Die gesamte Entropieänderung ergibt sich dann bei 273 K zu $\Delta S_{273} = -30,0 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/Grad Mol}$.

Daraus erhält man für die freie Enthalpie bei 273 K

$$\Delta G_{273} = \Delta H - T \Delta S_{273} = -16 \text{ kcal/Mol} + 273 \cdot 30,0 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta G_{273} = -7,8 \text{ kcal/Mol}$$

Dies bedeutet, auch thermodynamisch ist eine Verdrängung des Deuteriums durch Kohlenmonoxid nach der oben angenommenen Gleichung zu erwarten.

Bei 77 K ergibt sich unter der Annahme der gleichen Enthalpieänderung und unter Berücksichtigung der entsprechenden Entropiewerte die Änderung der freien Enthalpie zu

$$\Delta G_{77} = -14 \text{ kcal/Mol}$$

Bei tiefer Temperatur ist eine Substitution des Deuteriums durch Kohlenmonoxid energetisch also noch stärker begünstigt als bei 273 K. Man findet jedoch nur einen wesentlich geringeren Austausch (vgl. Abschnitt 8.1). Dieser scheinbare Widerspruch ist leicht aufzuklären. Für die vor der molekularen Desorption notwendige Rekombination der Deuteriumatome ist eine Oberflächenbeweglichkeit notwendig. Bei 273 K ist dies der Fall. Bei 77 K findet man jedoch keine Oberflächenbeweglichkeit der Deuteriumatome (43), also auch keine merkliche Deuteriumdesorption.

Ein sehr ähnliches Adsorptionsverhalten fand Lapujoulade (13) bei der

Untersuchung der Simultanadsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff auf Nickel-(111)-Flächen mit Hilfe der Flash-Desorption. Seine Ergebnisse können allerdings nur mit Einschränkungen zum Vergleich herangezogen werden, da die Monoschichtbelegung seiner Oberflächen um den Faktor 5 kleiner ist, als in der vorliegenden Arbeit. Er fand bei weniger als halb molekularer Adsorption der beiden Gase ein unbeeinflusstes Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Bei mehr als halb molekularer Belegung verdrängte Kohlenmonoxid den präadsorbierten Wasserstoff. Nachdem der Film mit Kohlenmonoxid gesättigt worden war - bei etwa $2 \cdot 10^{14}$ Molekülen/cm² - beobachtete Lapujoulade einen erneuten Anstieg der Wasserstoffbelegung. Diese Readsorption des Wasserstoffs erfolgte mit einer langsameren Adsorptionskinetik als bei der anfänglichen Wasserstoffadsorption.

Auch an anderen Metalloberflächen wurde eine Verdrängung des präadsorbierten Wasserstoffs beobachtet.

Cukr, Merta, Adámek und Ponec (15) fanden an Eisenfilmen anhand von Widerstandsmessungen ein ähnliches Adsorptionsverhalten. Sie beobachteten bei der Deuteriumadsorption auf mit Kohlenmonoxid vorbelegten Filmen eine unbeeinflusste Adsorption bezüglich des Widerstandsverlaufs. Auf mit Kohlenmonoxid vollständig belegten Filmen stellten sie eine langsame Adsorption des Wasserstoffs fest. Sie berichteten über eine Substitutionsreaktion von präadsorbiertem Wasserstoff durch Kohlenmonoxid bei 273 K; bei 78 K konnten auch diese Autoren keine Verdrängung des Wasserstoffs durch Kohlenmonoxid bemerken.

An Platin-(111)-Flächen fanden Baldwin und Hudson (11) mit Hilfe von Flash-Desorptionen eine Verdrängung des Wasserstoffs durch Kohlenmonoxid.

Ebenfalls mit der Methode der Flashdesorption stellten Yates und Madey (12) eine Substitution des Wasserstoffs durch Kohlenmonoxid an Wolfram-(100)-Einkristallen fest.

8.2.3.1 Meßtemperatur 353 K. Meßergebnisse

Fisch (18) berichtete, daß der bei 373 K auf Nickelfilmen adsorbierte Wasserstoff bei dieser Temperatur wieder vollständig

abgepumpt werden konnte. Aus diesem Grunde wird bei den bei 353 K durchgeführten Messungen die Gasphase nicht abgepumpt.

Der Nickelfilm wird zuerst mit $4 \cdot 10^{14}$ Molekülen Deuterium/cm² belegt. Anschließend gibt man so lange Kohlenmonoxid zu, bis die Erhöhung des Kohlenmonoxidpartialdrucks in der Gasphase anzeigt, daß dieses Gas nicht mehr adsorbiert wird.

Abb. 39 gibt die Änderung des Filmwiderstandes in Abhängigkeit von der Belegung mit Deuterium (durch dünne Linien miteinander verbundene Meßpunkte ohne Kreis) und Kohlenmonoxid (durch starke Linien miteinander verbundene, mit einem Kreis umgebene Meßpunkte) wieder. Das Oberflächenpotential wurde nicht gemessen, da sich bereits bei einer Belegung von $4 \cdot 10^{14}$ Molekülen Deuterium/cm² ein Deuteriumpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ Torr in der Gasphase einstellte.

Die Widerstandsänderung bei der Deuteriumadsorption entspricht in diesem Belegungsbereich der bei der Adsorption bei 273 und 77 K. Bei der Adsorption von Wasserstoff fand Fisch (18) bei 373 K dasselbe Verhalten. Da bereits Deuterium in der Gasphase auftritt, kann man annehmen, daß der Film bei 353 K und dem angewandten Druck bezüglich Deuterium bereits bei $\theta = 0,5$, das heißt am Widerstandsmaximum, gesättigt ist.

Der Widerstandsverlauf bei den anschließenden Kohlenmonoxidzugaben unterscheidet sich charakteristisch von dem bei 273 K gefundenen. Der Widerstand steigt schwächer als linear mit der Belegung an. Die Anfangssteigung beträgt $1,2 \cdot 10^{-27} \Omega \text{cm}^4/\text{Molekül Kohlenmonoxid}$. Diese Steigung ist etwa um den Faktor 2 größer als die bei den entsprechenden Versuchen bei 273 K. Einen Wendepunkt, wie er bei 273 K auftritt, durchläuft die Widerstandskurve nicht. Bei $20 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² erreicht die Widerstandsänderung einen Maximalwert, anschließend findet man eine geringe Abnahme.

Im Gegensatz zu 273 K findet bereits bei den ersten Kohlenmonoxidzugaben eine Verdrängung des Deuteriums statt, was sich in einem Anstieg des Deuteriumpartialdruckes in der Gasphase bemerkbar macht. Bei 353 K handelt es sich ebenfalls um keinen Gleichgewichtsdruck in der Gasphase. Aus der massenspektrometrischen Analyse erkennt man, daß das Deuterium wieder langsam readsorbiert wird. Bei dieser langsamen Readsorption beobachtet man ein Absinken

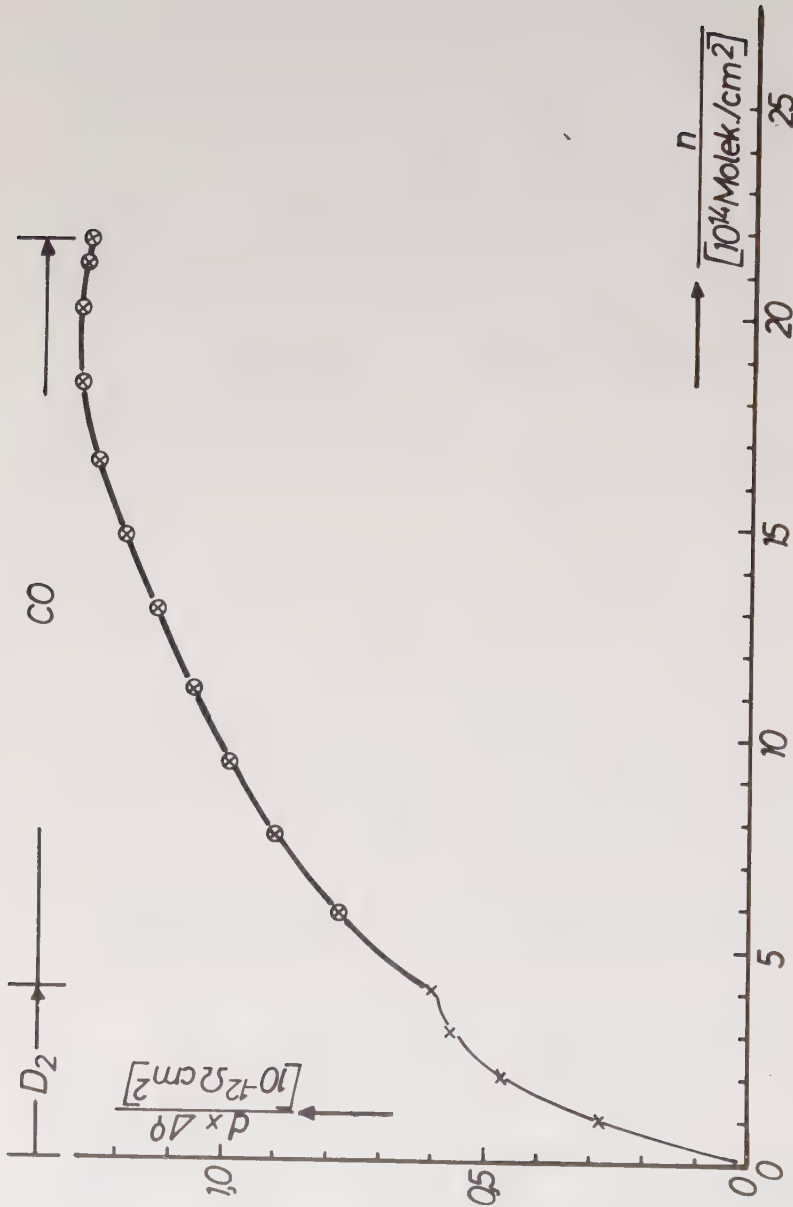


Abb. 39

Änderung des mit der Schichtdicke d multiplizierten spezifischen Widerstandes eines Nickelfilms bei der Adsorption von Deuterium (Messpunkte ohne Kreis) und Kohlenmonoxid (Messpunkte mit Kreis) bei 353 K

des Widerstandes. Dies ist gleichbedeutend mit der bei 273 gefundenen Erhöhung des Widerstandes beim Abpumpen des verdrängten Deuteriums.

In Abb. 40 ist die jeweils zehn Minuten nach den einzelnen Kohlenmonoxidzugaben in der Gasphase vorhandene Deuteriummenge gegen die gesamte zugegebene Gasmenge aufgetragen. Außerdem ist die bei höheren Belegungen in der Gasphase auftretende Kohlenmonoxidteilchenzahl eingezeichnet. Man erkennt, daß pro zugegebene Menge Kohlenmonoxid wesentlich weniger Deuterium von der Oberfläche verdrängt wird. Bei $20 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² befindet sich eine maximale Menge von $1,3 \cdot 10^{14}$ Molekülen Deuterium/cm² in der Gasphase. Dies entspricht etwa einem Drittel des zugegebenen Deuteriums. Oberhalb $20 \cdot 10^{14}$ Molekülen Adsorbat/cm² nimmt das in der Gasphase vorhandene Deuterium kontinuierlich ab. Daraus kann man schließen, daß kein Deuterium mehr verdrängt wird, es tritt nur noch Readsorption ein. Nimmt man an, daß vor der Readsorption alles Deuterium verdrängt worden war, so ergibt sich bei 353 K für die Substitution folgendes Zahlenverhältnis: 4 Moleküle Kohlenmonoxid verdrängen 1 Molekül Deuterium.

Gleichzeitig steigt ab $20 \cdot 10^{14}$ Molekülen/Adsorbat/cm² die in der Gasphase vorhandene Kohlenmonoxidmenge steil an. Bei der letzten Zugabe wird kein Kohlenmonoxid mehr adsorbiert. Der Kohlenmonoxidpartialdruck stellt dabei wie bei 273 K einen Gleichgewichtsdruck dar.

Bei 353 K wird bei der Simultanadsorption etwa doppelt soviel Kohlenmonoxid adsorbiert, wie bei der Kohlenmonoxidadsorption bei 353 K auf reinen Nickelfilmen.

Während des ganzen Versuchs wird die Gasphase massenspektrometrisch analysiert. Man findet keine Reaktionsprodukte. Auftretende geringe Mengen von unterschiedlich deuteriertem Methan dürften auf eine Isotopenaustauschreaktion des in geringem Prozentsatz in der Gasphase vorhandenen Methans und Deuteriums zurückzuführen sein.

Bei einer Reproduktion des Versuchs ergaben sich genau die gleichen Ergebnisse.

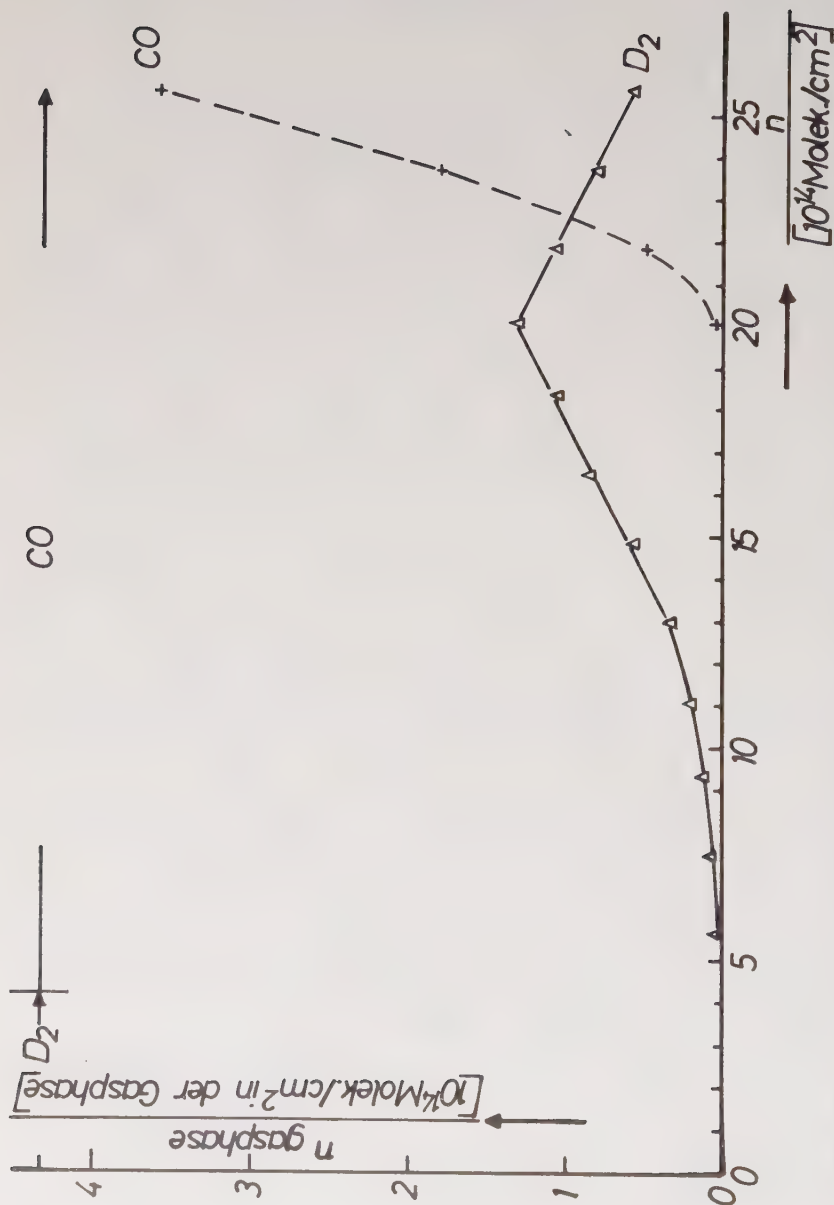


Abb. 40 Die in der Gasphase vorhandene Deuterium- und Kohlenmonoxidmenge in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge dieser Gase bei 353 K

8.2.3.2 Diskussion der Meßergebnisse bei 353 K

Die beobachtete sofortige Verdrängungsreaktion des Deuteriums durch Kohlenmonoxid ist auf die geringere Bindungsfestigkeit des Deuteriums bei 353 K zurückzuführen. Außerdem wird die zur Desorption notwendige Rekombination der Deuteriumatome durch die hohe Beweglichkeit bei dieser Temperatur begünstigt.

Aus dem Zahlenverhältnis vier Kohlenmonoxidmoleküle verdrängen ein Deuteriummolekül dürfte ein anderer Substitutionsmechanismus als bei 273 K folgen. Da bis jetzt jedoch keine Adsorptionswärmen, auch der reinen Gase, bei 353 K gemessen werden konnten, ist eine energetische Abschätzung der Verdrängung nicht möglich.

Bei der Diskussion des Widerstandsverlaufs kann man davon ausgehen, daß man sich bereits im Bereich hinter dem Wendepunkt der vergleichbaren Widerstandskurve bei 273 K befindet, da sofort Deuterium verdrängt wird. Der Anstieg des Widerstandes kann nur eingeschränkt mit der bei 273 K gegebenen Erklärung gedeutet werden. Die Abnahme des Widerstandes nach Durchlaufen eines Maximums bei Zugabemengen größer als $20 \cdot 10^{14}$ Moleküle Adsorbat/cm² ist auf die alleinige Adsorption von Kohlenmonoxid zurückzuführen und gleicht der bei der reinen Kohlenmonoxidadsorption.

Aus der um das Doppelte erhöhten Aufnahmekapazität des Films bei der Simultanadsorption bezüglich Kohlenmonoxid muß man auf ein im Vergleich zu 273 K geändertes Adsorptionsverhalten schließen. Man könnte die zusätzliche Kohlenmonoxidadsorption durch die Bildung eines Adsorptionskomplexes erklären. Zu einer weitergehenden Deutung müßten jedoch Messungen der Adsorptionswärme oder andere Meßgrößen zur Verfügung stehen.

Das Auftreten eines Adsorptionskomplexes bei höherer Temperatur gleicht dem Befund von Blyholder und Neff (4). Diese Autoren fanden bei IR-Untersuchungen im Adsorptionssystem Kohlenmonoxid/Wasserstoff/Nickel auf Cab-O-Sil keine Wechselwirkung der beiden Gase bei 293 K. Bei 453 K hingegen traten im IR-Spektrum O-H- und C-H-Banden auf.

9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden an Nickelfilmen, die im Ultrahochvakuum aufgedampft werden, die Adsorption und Koadsorption von Wasserstoff, Deuterium und Kohlenmonoxid bei 77, 273 und 353 K untersucht.

Die durch die Adsorption der Gase bewirkte Änderung des Widerstandes und des Oberflächenpotentials werden gemessen. Die auftretende Gasphase wird massenspektrometrisch analysiert, außerdem werden thermische Desorptionsspektren aufgenommen.

Durch massenspektrometrische Analyse des Desorptionsspektrums eines mit Wasserstoff belegten Nickelfilms wird gezeigt, daß durch geringfügige Verunreinigungen Desorptionsmaxima auftreten, die zusätzliche Adsorptionszustände des Wasserstoffs vortäuschen können. Es werden nur drei Zustände, γ_1 , β_1 und β_2 , mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Desorption von Wasserstoff gefunden. Der γ_1 -Zustand entspricht physisorbiertem Wasserstoff, während die β -Zustände chemisorbiert sind. Jedem Adsorptionszustand kann eine charakteristische Widerstandsänderung zugeordnet werden. Mit Hilfe theoretischer Vorstellungen von Grimley und mit Hilfe von Untersuchungen über die Mobilität des Wasserstoffs auf der Oberfläche und über die a-priori-Heterogenität der Nickelfilmoberfläche kommt man zu dem Schluß, daß der β_1 -Zustand kein selbständiger Zustand ist, sondern sich infolge induzierter Heterogenität aus dem bei halb molekularer Belegung vorhandenen β_2 -Zustand bildet.

Ein Vergleich der Adsorptionssysteme Nickel-Wasserstoff und Nickel-Deuterium zeigt, daß Deuterium außer einer geringfügig stärkeren Bindungsenergie dasselbe Adsorptionsverhalten zeigt wie Wasserstoff.

Die Kohlenmonoxidadsorption auf bei 373 K getemperten Nickelfilmen gleicher Dicke bewirkt bei 77, 273 und 353 K dieselbe Anfangssteigung der Widerstandsänderung. Dies steht im Einklang mit der Matthiessenschen Regel. Auch das Maximum der Widerstandskurve besitzt bei den verschiedenen Meßtemperaturen innerhalb der Meßgenauigkeit denselben Wert. Dies ist mit der Theorie von Wißmann in Übereinstimmung zu bringen, wonach die adsorbierten Moleküle nur eine Abnahme des Anteils der spiegelnd reflektierten Leitungselektronen bewirken.

Der Verlauf des Oberflächenpotentials bei der Kohlenmonoxid-adsorption zeigt eine negative Polarisierung der adsorbierten Moleküle zum Vakuum hin an.

Beim Desorptionsspektrum eines mit Kohlenmonoxid belegten Nickelfilms zeigt die massenspektrometrische Analyse, daß analog zum Wasserstoff durch Verunreinigungen Desorptionsmaxima auftreten, die zusätzliche Adsorptionszustände des Kohlenmonoxids vortäuschen können. Man findet drei Zustände, γ_1 , β_1 und β_2 , mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie der Desorption für Kohlenmonoxid. Der γ_1 -Zustand entspricht dem bei 77 K im Gegensatz zum Wasserstoff in wesentlich größerer Menge physisorbiertem Kohlenmonoxid. Die β -Zustände entsprechen chemisorbiertem Kohlenmonoxid. Jedem Adsorptionszustand kann eine charakteristische Widerstandsänderung zugeordnet werden. Bei 273 K werden β_1 - und β_2 -Zustand adsorbiert, während bei 353 K nur noch der β_2 -Zustand auf der Oberfläche vorliegt. Daraus ergibt sich das ungefähre Zahlenverhältnis der Aufnahmekapazität eines Nickelfilms bezüglich Kohlenmonoxid bei 77, 273 und 353 K zu 3:2:1.

Bei der Diskussion der Bindungszustände im System Nickel-Kohlenmonoxid kann der Einfluß der a-priori-Heterogenität der Filmoberfläche auf die Meßergebnisse bei 273 K ausgeschlossen werden. Die auftretenden Änderungen des Widerstandes des Oberflächenpotentials und der Adsorptionswärme können zusammen mit den Desorptionsspektren zwanglos durch eine induzierte Heterogenität durch präadsorbierte Moleküle erklärt werden.

Im Bereich der Simultanadsorption werden die Adsorption von Deuterium auf mit Kohlenmonoxid vorbelegten Nickelfilmen bei 77 und 273 K und die Adsorption von Kohlenmonoxid auf mit Deuterium vorbelegten Nickelfilmen bei 77, 273 und 353 K untersucht.

Bei der Adsorption von Deuterium auf einen Film mit präadsorbiertem Kohlenmonoxid wird bezüglich der Änderung des Widerstandes und des Oberflächenpotentials kein Abweichen von der reinen Deuteriumadsorption gefunden, sofern man sich auf die Vorgänge auf den noch freien Oberflächenanteil bezieht. Im Desorptionsspektrum findet man eine Verschiebung des β_1 -Peaks zu höheren Temperaturen. Diese erhöhte Aktivierungsenergie der Desorption kann man ebenso

wie die gefundene erhöhte Adsorptionswärme durch eine indirekte Wechselwirkung der adsorbierten Spezies über das Metall deuten.

Eine atomare Adsorption von Deuterium bei 77 K auf mit Kohlenmonoxid vollständig belegten Nickelfilmen bewirkt eine Zunahme des Oberflächenpotentials. Man muß daraus auf einen Adsorptionskomplex mit positiv polarisiertem Deuterium schließen. Das so gebundene Deuterium hat dabei eine geringere Aktivierungsenergie der Desorption als der β_1 - und β_2 -Zustand bei reiner Deuteriumadsorption.

Bei 273 K wird eine langsame Adsorption von molekularem Deuterium auf mit Kohlenmonoxid vollständig belegten Nickelfilmen gefunden. Das Desorptionsspektrum schließt nicht aus, daß es sich hier um die Bildung des gleichen Adsorptionskomplexes handelt, der bei tiefer Temperatur durch atomare Adsorption entsteht.

Es werden keine Reaktionsprodukte und keine Verdrängung des Kohlenmonoxids durch Deuterium beobachtet.

Bei 77 K wird Kohlenmonoxid anfänglich auf mit Deuterium vollständig belegten Nickelfilmen ohne Verdrängungsreaktion unter Widerstandsanstieg adsorbiert. Bei weiterer Adsorption beobachtet man einen Wendepunkt in der Widerstandskurve und gleichzeitig eine etwas stärkere Erhöhung des Gesamtdruckes in der Gasphase, was auf einen geringen Austausch des Deuteriums durch Kohlenmonoxid hindeutet.

Kohlenmonoxid wird bei 273 K auf Nickelfilmen mit präadsorbiertem Deuterium von diesem unbeeinflusst adsorbiert, solange die Gesamtbelegung an Kohlenmonoxid und Deuterium diejenige nicht überschreitet, die bei reiner Deuteriumbelegung einer monomolekularen entsprechen würde. So zeigen das Oberflächenpotential und die Adsorptionswärme in diesem Bereich den auch bei reiner Kohlenmonoxidadsorption beobachteten Verlauf.

Wird die monomolekulare Belegung des Films bezüglich Deuterium überschritten, dann verdrängt das Kohlenmonoxid Deuterium vom Film. Gleichzeitig durchläuft der Widerstand einen Wendepunkt. Das ausgetauschte Deuterium wird in einer langsamen Reaktion readsorbiert. Es handelt sich dabei um die bereits vorher beobachtete Adsorption des Deuteriums auf mit Kohlenmonoxid vollständig belegten Filmen.

Beim Abpumpen der durch Kohlenmonoxid ausgetauschten Deuteriummenge wird beobachtet, daß bei 273 K etwa zwei Kohlenmonoxidmoleküle notwendig sind, um ein Molekül Deuterium zu verdrängen.

Ausgehend von diesem Zahlenverhältnis wird eine Gleichung der Substitutionsreaktion entwickelt. Eine thermodynamische Betrachtung der Substitution zeigt, daß eine Verdrängung des Deuteriums durch Kohlenmonoxid möglich ist. Der Ansatz macht außerdem deutlich, warum die energetisch leicht mögliche Verdrängung des Deuteriums durch Kohlenmonoxid bei 77 K infolge einer fehlenden Mobilität des Deuteriums auf der Oberfläche stark behindert wird.

Die Deutung des Widerstandsverlaufs geht davon aus, daß bei der Kohlenmonoxidadsorption im Bereich niedriger Belegungen das Deuterium einen Zustandswechsel mit Widerstandsänderung durchmacht. Bei höheren Belegungen bewirkt das desorbierende Deuterium einen zusätzlichen Effekt bei der Widerstandsänderung.

Bei 353 K wird eine sofortige Verdrängung des präadsorbier-ten Deuteriums durch Kohlenmonoxid gefunden. Dies ist mit der geringen Bindungsfestigkeit des Deuteriums bei dieser Temperatur zu erklären. Das verdrängte Deuterium wird wie bei 273 K wieder langsam readsorbiert.

Bei 353 K wird eine größere Aufnahmekapazität des Films für Kohlenmonoxid bei der Simultanadsorption im Vergleich zur reinen Adsorption festgestellt. Dies könnte auf die Bildung eines Adsorptionskomplexes hinweisen.

Bei allen drei Meßtemperaturen werden keine Reaktionsprodukte gefunden.

Lebenslauf

- 14.12.1941: geboren in Nürnberg als Sohn des Arztes Dr. med. Johann Papp und seiner Ehefrau Grete, geb. Leidig
- 1947 - 1951: Besuch der Volksschule in Au vorm Wald (Niederbayern)
- 1951 - 1957: Besuch der Ludwig-Oberrealschule in Straubing
- 1957 - 1960: Besuch der Martin-Behaim-Oberrealschule in Nürnberg
- Juli 1960: Reifeprüfung
- Okt. 1960-
März 1962: Wehrdienst
- Nov. 1962: Immatrikulation an der Universität Erlangen-Nürnberg für das Fach Chemie
- Dez. 1964: Vordiplomprüfung
- Dez. 1967: Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
- Jan. 1968-
März 1969: Diplomarbeit im Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler
- April 1969: Beginn der Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation im Institut für Physikalische Chemie II unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler
- ab Mai 1970: Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle im Institut für Physikalische Chemie II



